QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

A. VOGEL

EDITORA MESTRE JOU

QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

As bases teóricas e práticas da química analítica qualitativa, indispensáveis a todo químico, são apresentadas de modo minucioso e, ao mesmo tempo, didático, nesta obra de Arthur I. Vogel, como fruto de sua longa experiência com grande número de estudantes.

Seu principal objetivo é proporcionar ao estudante de nível superior, bem como aos professores e profissionais afins, um texto básico ao qual possam continuamente recorrer. A obra tem igualmente demonstrado ser de grande valor como livro de referência.

Entre outros assuntos, o autor apresenta:

- Aspectos físico-químicos básicos das reações utilizadas nas análises qualitativas inorgânicas.
- Completa descrição dos instrumentos de laboratório, com as respectivas ilustrações.
- Operações que incluem técnicas micro e semimicro, bem como métodos eletroquímicos, espectroscópicos e cromatográficos.
- Reações dos catíons e aníons mais importantes.
- Preparação de amostras de solução e fusão de substâncias.
- Íons menos comuns, sua separação e identificação no curso de uma análise sistemática.

Ao final do livro, um curso simplificado de análise qualitativa constitui o tema de um dos capítulos. Este curso é especialmente útil quando o tempo destinado ao trabalho de análise é limitado.

Todo o material é apresentado de modo claro, acessível e bem cuidado, o que facilita o trabalho do leitor. A riqueza de informações estende-se também aos numerosos gráficos e ao Apêndice, com tabelas indispensáveis ao trabalho de laboratório.

A *Química Analítica Qualitativa* é útil a Escolas Superiores e laboratórios industriais.

QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

ARTHUR I. VOGEL

Química Analítica Qualitativa

Quinta edição revista por
G. SVEHLA, Ph. D., D. Sc., F.R.I.C.,
Professor de Química Analítica
na Queen's University, Belfast

EDITORA MESTRE JOU
SÃO PAULO

DO PREFÁCIO À PRIMEIRA EDIÇÃO

A experiência no ensino da Análise Qualitativa, ao longo dos anos, a um grande número de estudantes forjou a base em torno da qual esta obra foi desenvolvida. O objetivo final foi criar um texto básico, que possa ser continuamente utilizado pelo estudante no trato da matéria.

Na opinião do autor, a base teórica da Análise Qualitativa, muitas vezes descurada ou sumariamente explanada dentro dos limites de textos compactos, merece um tratamento tão minucioso quanto os aspectos práticos envolvidos; é somente deste modo que se adquire o verdadeiro espírito da Análise Qualitativa. Assim, este livro se inicia com um amplo capítulo intitulado "Bases Teóricas da Análise Qualitativa", no qual a maioria dos princípios teóricos que encontram aplicação neste campo é tratada.

O autor agradeceria aos professores e outros interessados a comunicação de erros que tenham escapado à sua observação, bem como serão bem-vindas as sugestões que, de qualquer forma, contribuam para o aperfeiçoamento desta obra.

A. I. Vogel

Woolwich Polytechnic, Londres SE. 18

I

BASES TEÓRICAS DA ANÁLISE QUALITATIVA

A. FÓRMULAS E EQUAÇÕES QUÍMICAS

I.1 SÍMBOLOS DOS ELEMENTOS. A fim de expressar a composição das substâncias e descrever as mudanças qualitativas e quantitativas que ocorrem durante uma reação química, de forma precisa, concisa e direta, usam-se os *símbolos* e as *fórmulas químicas*. Conforme as recomendações de Berzelius (1811), os símbolos dos elementos químicos são formados pela primeira letra de seu nome internacional (latim) seguida, na maioria dos casos, de uma segunda letra que também ocorre em seu nome. A primeira letra é sempre maiúscula.

Símbolo	Nome (português)	Nome (latim)
O	Oxigênio	*Oxygenium*
H	Hidrogênio	*Hydrogenium*
C	Carbono	*Carbonium*
Ca	Cálcio	*Calcium*
Cd	Cádmio	*Cadmium*
Cl	Cloro	*Chlorinum*
Cr	Cromo	*Chromium*
Cu	Cobre	*Cuprum*
N	Nitrogênio	*Nitrogenium*
Na	Sódio	*Natrium*
K	Potássio	*Kalium*

Os símbolos tanto podem ser usados numa referência qualitativa ao elemento como também são muito empregados num contexto quantitativo. O símbolo do elemento representa 1 átomo do elemento ou, em casos específicos, 1 átomo-grama. Assim:

Símbolo	Átomo do elemento	Átomo-grama
C	1	12,0110 g de carbono
O	1	15,9994 g de oxigênio
H	1	1,0080 g de hidrogênio

Os nomes, símbolos e massas atômicas relativas dos elementos são enumerados na Seção **IX.1.**

I.2 FÓRMULAS EMPÍRICAS. Para expressar a composição de substâncias cujas moléculas são formadas por mais de um átomo, usam-se as fórmulas empíricas. Estas são formadas pelos símbolos dos elementos pelos quais a substância é composta. O número de átomos de cada elemento em particular é subscrito após o símbolo do elemento (o número 1 nunca é subscrito, porque o próprio símbolo do elemento representa 1 átomo).

Moléculas	Átomos envolvidos	Fórmula empírica
Dióxido de carbono (gás carbônico)	C — 1 O — 2	CO_2
Água	H — 2 O — 1	H_2O
Peróxido de hidrogênio (água oxigenada)	H — 2 O — 2	H_2O_2

Embora não existam normas estritas que regulem a ordem dos símbolos nas fórmulas, no caso das substâncias *inorgânicas* o símbolo do metal ou do hidrogênio é escrito em primeiro lugar, seguindo-se os não-metais e finalizando com o oxigênio. No caso de substâncias *orgânicas*, geralmente é aceita a seguinte ordem: C, H, O, N, S, P.

A *determinação* da fórmula empírica de um composto pode ser feita experimentalmente, estabelecendo-se o percentual de cada elemento presente na substância através da análise química quantitativa. Paralelamente, deve-se determinar a massa molecular relativa do composto. A partir desses resultados pode-se calcular facilmente a fórmula empírica. Se, por qualquer razão, for impossível determinar a massa molecular relativa, a fórmula mínima somente poderá ser calculada a partir de dados fornecidos pela química analítica; a fórmula real poderia conter um número múltiplo de átomos considerados na fórmula mínima.

Se a fórmula empírica molecular de um composto for conhecida, podemos estabelecer várias características físicas e químicas da substância. São:

a) Pela fórmula empírica, sabemos quantos átomos de cada elemento formam a molécula do composto. Assim, a molécula do ácido clorídrico (HCl) é formada por um átomo de hidrogênio e um de cloro; a do ácido sulfúrico (H_2SO_4), por dois átomos de hidrogênio, um de enxofre e quatro de oxigênio.

b) A partir da fórmula empírica podemos determinar a *massa molecular relativa* (peso molecular), simplesmente somando as *massas atômicas relativas* (peso atômico) dos elementos constituintes do composto. Neste somatório, considera-se que a massa atômica relativa de cada elemento deve ser multiplicada pelo número de átomos com que concorre na molécula. Assim, calcula-se a massa molecular relativa do ácido clorídrico (HCl):

$$M_r = 1{,}0080 + 35{,}453 = 36{,}4610$$

a do ácido sulfúrico (H_2SO_4) é:

$$M_r = 2 \times 1{,}0080 + 32{,}06 + 4 \times 15{,}9994 = 98{,}0736$$

e assim por diante.

c) A fórmula empírica permite ainda calcular facilmente a *quantidade relativa dos elementos presentes,* ou seja, a *composição percentual* da substância. Para estes cálculos, deve-se usar as massas atômicas relativas dos elementos em questão. Assim, no ácido clorídrico (HCl), as quantidades relativas de hidrogênio e cloro são:

$$H:Cl = 1{,}0080:35{,}453 = 1{,}0000:35{,}172$$

e (como a massa molecular relativa do ácido clorídrico é 36,461) contém:

$$100 \times \frac{1{,}008}{36{,}461} = 2{,}76\ \%\ \text{de H}$$

e

$$100 \times \frac{35{,}453}{36{,}461} = 97{,}24\ \%\ \text{de Cl}$$

Do mesmo modo, a quantidade relativa dos elementos no ácido sulfúrico (H_2SO_4) é:

$$\begin{aligned} H:S:O &= 2 \times 1{,}0080:32{,}06:4 \times 15{,}9994 \\ &= 2{,}016:32{,}06:63{,}9976 \\ &\quad 1:15{,}903:31{,}745 \end{aligned}$$

e, conhecendo-se a massa molecular relativa do ácido sulfúrico (98,0736), podemos calcular sua composição percentual, como se segue:

$$100 \times \frac{2{,}0160}{98{,}0736} = 2{,}06\ \%\ \text{de H}$$

$$100 \times \frac{32{,}06}{98{,}0736} = 32{,}69\ \%\ \text{de S}$$

e

$$100 \times \frac{63{,}9976}{98{,}0736} = 65{,}25\ \%\ \text{de O}$$

e assim por diante.

d) Finalmente, se a fórmula é conhecida — o que naturalmente implica no conhecimento da massa molecular relativa — podemos calcular o volume de uma massa conhecida de uma substância gasosa a uma temperatura e pressão consideradas.

Se:

p = pressão em atmosferas

T = temperatura absoluta em graus Kelvin

M_r = massa molecular relativa da substância em unidades g mol^{-1}

m = peso do gás em gramas

v = volume do gás em litros

temos:

$$v = \frac{mRT}{pM_r}\,\ell$$

onde R é a constante dos gases, 0,0823 ℓ atm K^{-1} mol^{-1}. (O gás é considerado um gás perfeito.)

I.3 VALÊNCIA E NÚMERO DE OXIDAÇÃO. O conceito de valência assume papel relevante no conhecimento da composição dos compostos e da estrutura de suas moléculas. Observando-se a fórmula empírica de várias substâncias, surge a questão: existem leis que delimitem o número de átomos que podem formar moléculas estáveis? Para melhor compreensão, examinemos alguns compostos simples que contenham hidrogênio. Vejamos, por exemplo, ácido clorídrico (HCl), ácido bromídrico (HBr), ácido iodídrico (HI), água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S), amônia (H_3N), fosfina (H_3P), metano (H_4C) e silano (H_4Si). Comparando-se essas fórmulas, observa-se que 1 átomo de alguns desses elementos (como Cl, Br e I) combina-se com 1 átomo de hidrogênio para formar um composto estável, enquanto outros se combinam com dois (O, S), três (N, P) ou até mesmo quatro átomos (C, Si). Esse número, que representa uma das características químicas mais importantes do elemento, é denominado *valência*. Assim, podemos afirmar que o cloro, bromo e iodo são monovalentes; oxigênio e enxofre são divalentes; nitrogênio e fósforo são trivalentes; e carbono e silício são tetravalentes. O hidrogênio é um elemento monovalente.

Do exposto, obviamente, conclui-se que a valência de um elemento pode ser determinada a partir da combinação de seus compostos com hidrogênio. Alguns elementos (como, por exemplo, alguns metais) não se combinam em absoluto com o hidrogênio. A valência desses elementos somente poderá ser determinada por método indireto, examinando-se a composição de seus compostos formados com cloro ou oxigênio e verificando-se o número de átomos de hidrogênio necessários à substituição de tais elementos. Assim, conclui-se que, a partir das fórmulas do óxido de magnésio (MgO) e do cloreto de magnésio ($MgCl_2$), o Mg é um metal divalente; do mesmo modo, da composição de cloreto de alumínio ($AlCl_3$) ou do óxido de alumínio (Al_2O_3), torna-se óbvio que o alumínio é um metal trivalente etc.

Fórmula a examinar	**Fórmulas anteriores**	**Subst. hipotética**	**Conclusão** [1]
MgO	$H_2O \therefore O = 2H$	Mg 2H	Mg = 2H
$MgCl_2$	$HCl \therefore Cl = H$	Mg 2H	Mg é divalente
$AlCl_3$	$HCl \therefore Cl = H$	Al 3H	Al = 3H
Al_2O_3	$H_2O \therefore O = 2H$	Al_2 6H	Al é trivalente

Em conclusão, podemos dizer que a valência de um elemento é o número que expressa quantos átomos de hidrogênio ou outros átomos equivalentes ao hidrogênio podem combinar-se com um átomo do elemento em questão.[2] Se necessário, a valência do elemento pode ser evidenciada

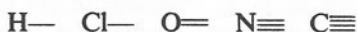
1. Quadro do tradutor. (N. do E.)
2. Cf. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry*, edição revista por G. D. Parkes, Longman, 1967, pp. 99 s.

por um algarismo romano seguindo o símbolo, como Cl (I), Br (I), N (III), ou por um sobrescrito, como Cl^{I}, Br^{I}, N^{III} etc.

Alguns elementos, tais como hidrogênio, oxigênio ou os metais alcalinos, apresentam sempre a mesma valência em todos os seus compostos. Outros, no entanto, apresentam valências diversas; como, por exemplo, o cloro que pode ser mono, tri, penta ou heptavalente em seus compostos. Na realidade, esses compostos de um mesmo elemento com valências diferentes apresentam características físicas e químicas diversas.

Um estudo mais profundo da composição dos compostos e do mecanismo das reações químicas revela que o conceito clássico de valência, acima definido, não explica certos fenômenos adequadamente. Assim, por exemplo, o cloro é monovalente no ácido clorídrico (HCl) e no ácido hipocloroso (HClO), porém as marcantes diferenças no comportamento químico destes dois ácidos indicam que o estado do cloro nestas substâncias é completamente diferente. Nós sabemos, pela teoria das ligações químicas,[1] que, na formação do ácido clorídrico, o átomo de cloro recebe um elétron, adquirindo assim uma carga negativa. Por outro lado, quando da formação de ácido hipocloroso, o átomo de cloro libera um elétron, tornando-se assim uma partícula com uma carga positiva. Como se sabe, o recebimento ou liberação de elétrons corresponde a uma redução ou a uma oxidação (cf. Seção **I.35**); por conseguinte, podemos dizer que ainda que o cloro seja monovalente naqueles ácidos, seu estado de oxidação é diferente. Torna-se importante definir o conceito de *número de oxidação* e passar a usá-lo em substituição ao de valência. O número de oxidação é idêntico à valência, porém, com um sinal que expressa a natureza de carga da partícula em questão, quando formada a partir do átomo neutro. Assim, o número de oxidação do cloro no ácido clorídrico é -1, enquanto no ácido hipocloroso é $+1$. De modo semelhante, podemos dizer que o número de oxidação do cloro no ácido cloroso ($HClO_2$) é $+3$, no ácido clórico ($HClO_3$) é $+5$ e no ácido perclórico ($HClO_4$) é $+7$. O conceito de número de oxidação será amplamente utilizado neste texto.

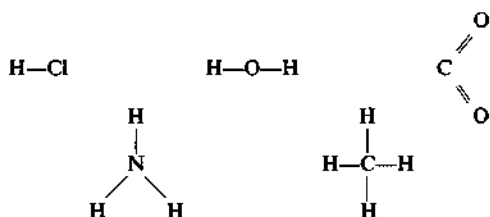
I.4 FÓRMULAS ESTRUTURAIS. A partir do conceito de valência, podemos expressar a composição dos compostos através das fórmulas estruturais. Cada valência de um elemento pode ser considerada como um braço ou gancho através dos quais as ligações químicas são formadas. Cada valência pode ser representada por um traço simples, que se destaca do símbolo do elemento:

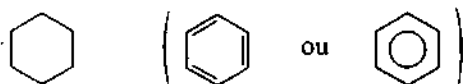
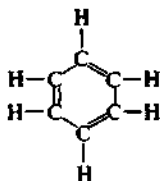
$$\mathrm{H}- \quad \mathrm{Cl}- \quad \mathrm{O}= \quad \mathrm{N}\equiv \quad \mathrm{C}\equiv$$

As fórmulas estruturais dos compostos podem ser expressas por meio de traços entre os átomos: [2]

---

1. Cf. Mellor, *op. cit.*, pp. 155 s.
2. Não há restrição quanto à direção destes traços (*a não ser nos casos de diferenciação entre isômeros estereoquímicos*). Nem, tampouco, há restrições nas distâncias entre os átomos. As fórmulas estruturais devem, portanto, ser encaradas somente como uma aproximação à estrutura real. Uma representação tridimensional com direções reais e distâncias proporcionais pode adequadamente ser feita por meio de um *kit* de modelo molecular.

H—Cl H—O—H O=C=O

NH_3 CH_4

As fórmulas estruturais só serão usadas neste texto quando necessário, principalmente quando se tratar de reagentes orgânicos. Não nos aprofundaremos no estudo das fórmulas estruturais; os iniciantes deverão consultar obras específicas.[1] Devemos apenas lembrar que o hexágono simples

(ou)

representa o anel do benzeno. O benzeno (C_6H_6) pode, assim, ser representado pela fórmula simplificada do anel, na qual as ligações duplas e simples são alternadas (também chamadas ligações conjugadas):

Todos os compostos aromáticos contêm o anel do benzeno.

I.5 EQUAÇÕES QUÍMICAS. As relações qualitativas e quantitativas, envolvidas numa reação química, podem ser expressas com maior precisão pelas equações químicas. Estas equações representam as fórmulas das substâncias reagentes no primeiro termo da equação e as fórmulas dos produtos da reação no segundo termo. Ao escrever uma equação química, devemos levar em consideração:

a) Devido ao fato de as fórmulas dos reagentes ficarem no primeiro termo e as fórmulas dos produtos obtidos, no segundo, os dois termos da equação geralmente não podem ser trocados (observe-se que uma equação química não é equivalente a uma equação matemática). No caso de reações de equilíbrio,[2] onde a reação pode processar-se em ambas as direções, deve-se colocar entre os dois termos uma dupla seta ($\rightleftarrows$) ao invés de um sinal de igualdade ($=$) ou uma simples seta ($\rightarrow$).

b) As fórmulas individuais, usadas nas reações químicas, devem ser escritas corretamente.

c) Se um número maior de moléculas (átomos ou íons) de uma mesma substância estão envolvidas na reação, um número estequiométrico apro-

1. Cf. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry*, edição revista por G. D. Parkes, Longman, 1967, p. 155.

2. Teoricamente falando, todas as reações tendem para o equilíbrio. Este, no entanto, pode ser completamente deslocado em direção da formação dos produtos.

priado deve ser escrito antes da fórmula. Este número é um fator de multiplicação que se aplica a todos os átomos da fórmula. Assim, por exemplo, $2Ca_3(PO_4)_2$ significa que temos na equação 6 átomos de cálcio, 4 de fósforo e 16 de oxigênio.

d) Uma equação química deve ser escrita de tal modo que satisfaça a lei da conservação da matéria, a qual é de fundamental importância nas reações químicas. Isso quer dizer que as equações devem ser balanceadas estequiometricamente, a fim de igualar o número de átomos individuais em ambos os termos da equação.

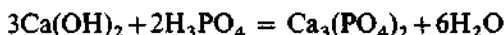
e) Se partículas carregadas (íons ou elétrons) estão envolvidas numa reação, estas cargas devem ser indicadas nitidamente (Fe^{3+} ou Fe^{+++}) e devem ser balanceadas corretamente. O somatório das cargas no 1.º termo deve ser igual ao somatório do 2.º termo. O elétron, sendo uma partícula carregada, será denotado neste texto por e^-.

Como exemplo, expressemos a equação da reação entre o hidróxido de cálcio e o ácido fosfórico.

Sabendo-se que os produtos dessa reação são o fosfato de cálcio e água, podemos escrever, inicialmente, as fórmulas das substâncias envolvidas, numa equação química ainda incompleta:

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O \quad \text{(incompleta)}$$

(Observe que os termos da equação não podem ser trocados, porque a reação não se processa na direção inversa.) Agora, tentaremos balancear a equação, aplicando os índices estequiométricos:

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

É aconselhável conferir a equação, verificando se o número de átomos individuais é o mesmo nos dois termos da equação. Fazendo a verificação, constatamos que em ambos os termos da equação encontramos: 3 átomos de cálcio, 2 de fósforo, 12 de hidrogênio e 14 de oxigênio.

É interessante assinalar o estado físico dos participantes da reação. Costuma-se utilizar as letras s, l e g, respectivamente, para sólidos, líquidos e gases, enquanto o símbolo aq é usado para soluções aquosas. Tais símbolos são colocados entre parênteses após as fórmulas, por exemplo, AgCl(s), H_2O(l), CO_2(g). O símbolo aq acompanha a forma, sem parênteses; por exemplo, H_3PO_4aq. O uso sistemático dessas notações somente é importante em termodinâmica quando se estuda a energética das reações. No presente texto, somente serão usadas em alguns casos. A formação de um precipitado será denotada por uma seta no sentido descendente ↓ (indicando que o precipitado decanta-se no fundo da solução), enquanto a liberação de gases será denotada por uma seta no sentido ascendente ↑. Caso não sejam especificadas, as reações se processarão em soluções aquosas diluídas.

Observando-se as considerações apresentadas na Seção **I.2**, as massas relativas, os balanços de massa e os volumes (somente de substâncias gasosas) podem ser calculados com o auxílio das equações químicas. Tais cálculos são inerentes a todos os tipos de análise quantitativa baseados em reações químicas.

B. SOLUÇÕES AQUOSAS DE SUBSTÂNCIAS INORGÂNICAS

I.6 ELETRÓLITOS E NÃO-ELETRÓLITOS. A análise quantitativa inorgânica baseia-se principalmente na observação de reações químicas conduzidas em soluções aquosas. Raramente são usados outros solventes, a não ser para processos e testes especiais. É, pois, importante ter um conhecimento geral das características das soluções aquosas de substâncias inorgânicas.

A *solução* é um produto homogêneo obtido quando se dissolve uma substância (denominada *soluto*) num *solvente* (água). As substâncias podem ser classificadas em dois importantes grupos de acordo com seu comportamento quando se passa uma corrente elétrica através de suas soluções. No primeiro grupo enquadram-se as que conduzem a corrente elétrica; então, as soluções sofrem alterações químicas. O segundo grupo é composto de materiais que, quando dissolvidos em água, não conduzem a corrente elétrica e permanecem sem modificações. As primeiras são denominadas *eletrólitos* e nelas estão incluídas, com poucas exceções, todas as substâncias inorgânicas (tais como: ácidos, bases e sais); as segundas são ditas *não-eletrólitos* e são exemplificadas por materiais orgânicos, tais como: cana-de-açúcar, manose, glicose, glicerina, etanol e uréia. Deve-se registrar que uma substância que se comporte como um eletrólito em água, por exemplo cloreto de sódio, pode não formar uma solução condutora em outro solvente, como o éter ou hexano. No estado de fusão, a maioria dos eletrólitos conduzirá a eletricidade.

I.7 ELETRÓLISE, NATUREZA DA CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA, ÍONS. A água quimicamente pura não conduz eletricidade; se, no entanto, como já foi estabelecido, nela dissolvermos ácidos, bases ou sais, a solução resultante não só conduzirá a corrente elétrica, como também ocorrerão transformações químicas. O processo completo denomina-se eletrólise.

Os fenômenos que ocorrem durante a eletrólise podem ser estudados na célula eletrolítica (Fig. I.1). A solução eletrolítica é colocada em um recipiente, no qual são imersos dois condutores (metais) chamados elétrodos. Liga-se uma bateria (ou qualquer outra fonte de c.c.) aos elétrodos, estabelecendo-se assim uma diferença de potencial. O elétrodo com carga negativa na célula eletrolítica é denominado cátodo, enquanto o carregado positivamente é chamado ânodo. [1]

As reações químicas que ocorrem durante a eletrólise podem ser observadas nas proximidades dos elétrodos. Em muitos casos, esta reação é uma simples decomposição. Se, por exemplo, uma solução diluída de ácido clorídrico for eletrolisada (usando elétrodos de platina), o gás hidro-

---

1. Devemos enfatizar que, somente nas células eletrolíticas, os termos cátodo e ânodo correspondem aos elétrodos negativos e positivos, respectivamente. De acordo com a nomenclatura de Faraday, cátodo é o elétrodo onde os catíons perdem suas cargas, enquanto os aníons perdem as suas no ânodo. Conseqüentemente, numa bateria (como a pilha de Daniell), o ânodo é o elétrodo negativo e o cátodo é o positivo.

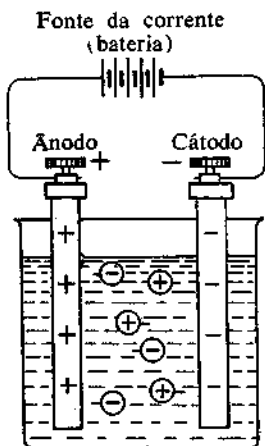



Fig I.1

gênio desprende-se no cátodo e o cloro no ânodo; a concentração do ácido clorídrico na solução diminui.

É fácil demonstrar que numa célula eletrolítica sempre ocorre transporte de material, durante a eletrólise. Se, por exemplo, misturarmos em partes iguais uma solução de sulfato de cobre (azul) e uma solução de dicromato de potássio (laranja), em concentrações eqüimoleculares, obteremos uma solução de cor marrom. Colocamos esta solução misturada numa célula eletrolítica em forma de um tubo em U e a recobrimos, nos dois braços, com uma camada incolor de ácido sulfúrico diluído (Fig. I.2).

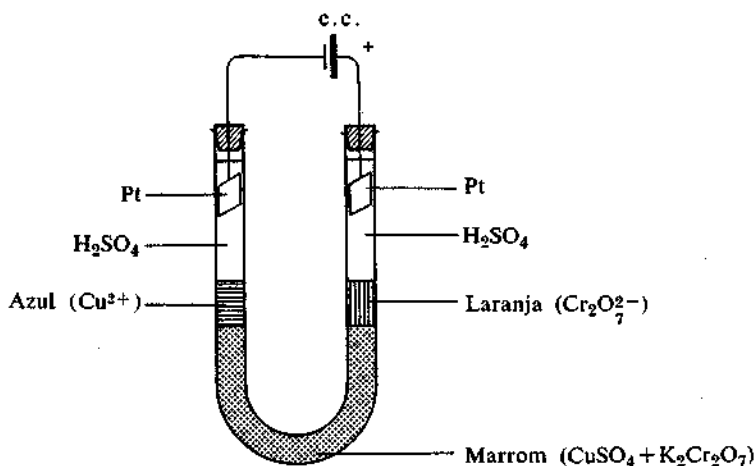



Fig. I.2

Iniciando a eletrólise, a solução, até então incolor, vai formando a coloração azul nas proximidades do cátodo e laranja junto ao ânodo. Como a coloração azul indica a presença do cobre e a laranja assinala a do dicromato,

podemos afirmar que, durante a eletrólise, o cobre deslocou-se em direção ao cátodo e o dicromato em direção ao ânodo.

Essa movimentação de íons é característica exclusiva da eletrólise; é óbvio que estas partículas que se movem em direção a seus elétrodos devem estar eletricamente carregadas e esta carga deve ser oposta à dos elétrodos aos quais se dirigem. A migração de tais partículas é resultante de uma força de atração eletrostática que é gerada ao ligar-se a corrente. Assim, as partículas de hidrogênio ou cobre, que se movem em direção ao cátodo, devem estar carregadas positivamente, enquanto as de cloro e dicromato devem estar carregadas negativamente. Faraday denominou íons essas partículas eletricamente carregadas, sendo catíons os positivos e aníons os negativos. As soluções de eletrólitos de modo geral não contêm moléculas neutras dispersas entre as moléculas do solvente, como é o caso das soluções não-eletrólitas; elas são compostas por íons. Os catíons e aníons num eletrólito se equivalem e estão uniformemente dispersos na solução entre as moléculas do solvente; daí decorre que, sempre que retirarmos uma amostra da solução, ela se nos apresenta eletrostaticamente neutra.

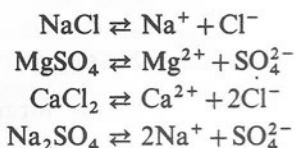
I.8 PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES AQUOSAS. Determinou-se experimentalmente que quantidades eqüimoleculares de não-eletrólitos, dissolvidos num mesmo peso de solvente, atingirão pressões osmóticas idênticas e têm o mesmo efeito sobre a diminuição da pressão de vapor, a diminuição do ponto de congelamento e a elevação do ponto de ebulição. Usando-se água como solvente, 1 molécula de um não-eletrólito quando dissolvido em 1 000 g de água, por exemplo, diminui seu ponto de congelamento em aproximadamente 1,86°C e eleva seu ponto de ebulição em torno de 0,52°C. Dessa maneira, é possível determinar experimentalmente a massa molecular relativa de substâncias solúveis não-eletrólitas. Quando um não-eletrólito é dissolvido em água, suas moléculas se apresentam como partículas individuais em solução. Conseqüentemente, podemos afirmar que números iguais de partículas, presentes em quantidades iguais de solução, apresentarão a mesma pressão osmótica, idêntica diminuição da pressão de vapor, diminuição do ponto de congelamento, ou elevação do ponto de ebulição. Portanto, quantificando esses valores, pode-se determinar o número de partículas presentes na solução.

Quando soluções de eletrólitos são submetidas ao mesmo tratamento, obtêm-se resultados anormais. Assim, quando empregamos o cloreto de sódio ou o sulfato de magnésio, os resultados encontrados para a diminuição do ponto de congelamento e elevação do ponto de ebulição são aproximadamente o dobro do que os calculados a partir de sua massa molecular relativa; empregando-se o cloreto de cálcio ou o sulfato de sódio, encontrou-se o triplo daquilo que se esperava. Considerando-se o exposto acima, podemos afirmar que o número de partículas de cloreto de sódio ou sulfato de magnésio em solução é o dobro do número de moléculas presentes, enquanto, no caso do cloreto de cálcio ou sulfato de sódio, há 3 partículas presentes para cada molécula.

I.9 TEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELETROLÍTICA. Nas Seções **I.7** e **I.8**, descrevemos dois fatos experimentais, aparentemente independentes: a

corrente elétrica é conduzida pela migração de partículas carregadas em solução de eletrólitos, e, em soluções de eletrólitos, o número de partículas é 2, 3 ou mais vezes maior que o número de moléculas dissolvidas. Arrhenius desenvolveu uma teoria para explicar esses fenômenos (1887). De acordo com sua teoria, as moléculas dos eletrólitos, quando dissolvidas em água, se dissociam em átomos ou agrupamentos de átomos carregados que, na realidade, são os íons que conduzem a corrente elétrica por migração. Esta dissociação é um processo reversível; o grau de dissociação varia de acordo com o grau de diluição. Quando atingimos diluições muito grandes, a dissociação dos eletrólitos é praticamente completa.

A dissociação eletrolítica (ionização) de compostos pode ser representada pelas equações de reação:

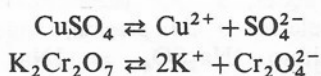
$$NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-}$$
$$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^{-}$$
$$Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^{+} + SO_4^{2-}$$

Os íons transportam cargas positivas ou negativas. Visto que uma solução é eletricamente neutra, o número total de cargas positivas na solução deve ser igual ao número total de cargas negativas. O número de cargas transportadas por um íon é igual à valência do átomo ou do radical.

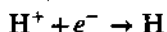
A explicação para os resultados irregulares obtidos na medição do abaixamento do ponto de congelamento ou elevação do ponto de ebulição está inteiramente de acordo com as bases da teoria da dissociação eletrolítica. No caso do cloreto de sódio e sulfato de magnésio, os valores medidos são o dobro daqueles calculados a partir da massa molecular relativa, porque estas substâncias, quando dissociadas, liberam 2 íons por molécula. Do mesmo modo, o abaixamento do ponto de congelamento ou elevação do ponto de ebulição do cloreto de cálcio ou sulfato de sódio é o triplo do de uma solução eqüimolecular de um não-eletrólito, porque estas substâncias, quando dissociadas, liberam 3 íons por molécula.

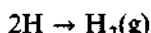
O fenômeno da eletrólise é também explicado simplesmente pela teoria da dissociação eletrolítica. A condutância de soluções eletrolíticas é devida à presença de íons (partículas carregadas) na solução, os quais, ligados à corrente, iniciam sua migração por suas forças eletrostáticas em direção ao elétrodo de carga oposta. No caso do ácido clorídrico, temos íons hidrogênio e cloreto na solução:

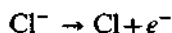
$$HCl \rightleftarrows H^{+} + Cl^{-}$$

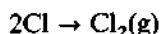
e é óbvio que os íons hidrogênio migrarão para o cátodo, enquanto os íons cloreto se deslocarão para o ânodo. Na solução anteriormente mencionada contendo sulfato de cobre e dicromato de potássio, temos íons azuis devido ao cobre (II), laranjas, provenientes do dicromato, além dos íons incolores potássio e sulfato:

$$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$K_2Cr_2O_7 \rightleftarrows 2K^{+} + Cr_2O_4^{2-}$$

e é por isso que os íons cobre (juntamente com os íons potássio) se dirigem ao cátodo negativamente carregado, enquanto os íons dicromato (como também os íons sulfato) encaminham-se ao ânodo, carregado positivamente. As reações que ocorrem nos elétrodos, durante a eletrólise, podem também ser facilmente explicadas com base na teoria da dissociação eletrolítica. Retornando ao exemplo da eletrólise do ácido clorídrico, onde, como foi dito anteriormente, os íons hidrogênio migram para o cátodo e os íons cloreto vão para o ânodo, temos a seguinte seqüência para o processo: os íons hidrogênio, quando atingem o cátodo, recebem um elétron e assumem a forma neutra do átomo de hidrogênio:

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

Os átomos de hidrogênio se reúnem em pares, formando as moléculas, que se desprendem em forma de gás:

$$2H \rightarrow H_2(g)$$

No ânodo, os íons cloreto liberam os elétrons, formando os átomos de cloro:

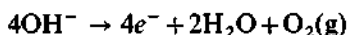
$$Cl^- \rightarrow Cl + e^-$$

que se agrupam formando moléculas:

$$2Cl \rightarrow Cl_2(g)$$

sendo liberados sob a forma de gás cloro. Os elétrons são aceitos pelo ânodo, sendo transportados pelo circuito elétrico ao cátodo, onde passam a ser captados pelos íons hidrogênio.

O fenômeno da eletrólise não é sempre tão simples como foi apresentado no caso do ácido clorídrico, mas é uma realidade que *elétrons são captados pelos íons no cátodo e elétrons são liberados pelos íons no ânodo.* Não é necessariamente o catíon ou o aníon da substância dissolvida que reage com os elétrodos, embora estes íons transportem a corrente elétrica, por migração. Numa solução aquosa, quantidades extremamente reduzidas de íons hidrogênio e hidroxila estão sempre presentes, devido à ligeira dissociação da água (cf. Seções **I.18** e **I.24**).

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Os íons da substância dissolvida, bem como íons hidrogênio e hidroxila, competem pela descarga nos elétrodos, obtendo sucesso aquele íon que necessitar da menor energia para a descarga. Empregando terminologia eletroquímica, diríamos que, em determinadas circunstâncias, o íon que requerer um menor potencial eletrolítico negativo será o primeiro a ser descarregado no cátodo, enquanto o que necessitar do menor potencial positivo será liberado no ânodo. A liberação de íons hidroxila no ânodo ocasiona a formação do gás oxigênio:

$$4OH^- \rightarrow 4e^- + 2H_2O + O_2(g)$$

A concorrência de vários íons nos elétrodos para liberação de elétrons pode conduzir a várias combinações; se, por exemplo, fizermos a eletrólise do sulfato de sódio (com elétrodos de platina), não haverá liberação de íons sódio, nem íons sulfato ($Na_2SO_4 \rightleftarrows 2Na^+ + SO_4^{2-}$), mas, sim,

de íons hidrogênio e hidroxila; em conseqüência, a eletrólise liberará gás hidrogênio do cátodo e oxigênio no ânodo. Como os íons hidrogênio são removidos das imediações do cátodo, a concentração dos íons hidroxila ultrapassará a concentração de íons hidrogênio, tornando alcalina essa área da solução. O oposto ocorre em torno do ânodo, onde haverá predomínio de íons hidrogênio, tornando ácida essa área da solução. Se, após a eletrólise, se misturar a solução, ela ficará neutra novamente. Na eletrólise do cloreto de sódio ($NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$), em condições semelhantes, os íons hidrogênio e cloreto são liberados sob forma gasosa no cátodo e no ânodo, respectivamente. O sódio e os íons hidroxila permanecem e tornam a solução alcalina. Finalmente, se o sulfato de cobre ($CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) for submetido à eletrólise sob as mesmas condições, os íons cobre e hidroxila serão liberados, ficando o cátodo revestido por um filme de cobre metálico, enquanto o oxigênio é liberado no ânodo. Os íons hidrogênio e sulfato permanecem na solução, tornando-a ácida.

Nos capítulos a seguir, veremos que a aceitação de elétrons sempre significa redução, enquanto a liberação de elétrons indica oxidação. Resumidamente, podemos afirmar que durante a eletrólise *a redução ocorre no cátodo, enquanto a oxidação é realizada no ânodo.* Esta regra é válida para qualquer processo eletroquímico, sendo verdadeira, por exemplo, para a operação de células eletromotoras (baterias).

I.10 GRAU DE DISSOCIAÇÃO. ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS.

Quando estudamos a teoria da dissociação eletrolítica, foi estabelecido que é um processo reversível e que suas limitações variam de acordo com a concentração (e também com outras propriedades físicas, como a temperatura). O grau de dissociação (α) é igual à fração das moléculas que estão efetivamente dissociadas.

$$\alpha = \frac{\text{número de moléculas dissociadas}}{\text{número total de moléculas}}$$

O valor de α pode variar de 0 a 1.

Se $\alpha = 0$, não há dissociação, e se $\alpha = 1$, a dissociação será total.

O grau de dissociação pode ser determinado por vários métodos experimentais.

As técnicas crioscópica e ebulioscópica baseiam-se, respectivamente, no abaixamento do ponto de congelamento e na elevação do ponto de ebulição. Como mencionado anteriormente, foram determinados valores experimentais mais elevados que os teóricos. A relação entre eles

$$\frac{\Delta\ (\text{obs.})}{\Delta\ (\text{teór.})} = i$$

está intimamente ligada ao número de partículas presentes na solução. O fator i (chamado coeficiente de van't Hoff) indica o número médio de partículas formadas, por uma molécula; sendo este um número médio, i não é um número inteiro. É sempre maior que a unidade. Esse número pode facilmente ser associado ao grau de dissociação. Consideremos um eletrólito que quando dissociado origina n íons por molécula. Se dissolvermos 1 molécula

desse eletrólito, e seu grau de dissociação for α, poderemos calcular o número total de partículas (íons mais moléculas não dissociadas) do seguinte modo: o número de íons (por molécula) será $n\alpha$, enquanto o número de moléculas não dissociadas será $1 - \alpha$. O somatório desses termos é i, o coeficiente de van't Hoff:

$$i = n\alpha + 1 - \alpha = 1 + (n-1)\alpha$$

em decorrência do qual podemos expressar o grau de dissociação:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Determinando-se i, a partir de dados experimentais, pode-se calcular facilmente α.

Um método importante na determinação do grau de dissociação é baseado na medida da condutividade do eletrólito (*método da condutividade*). Este método está associado ao fato de que a corrente elétrica é transportada pelos íons em solução; seu número relativo, que está intimamente ligado ao grau de dissociação, determinará a condutividade da solução. A condutividade é um valor dependente, porque não pode ser determinada diretamente. Para determinar a condutividade, devemos medir a *resistência específica (resistividade)* da solução. Isto pode ser feito, colocando-se a solução numa célula cúbica, de 1 cm de lado, na qual duas faces paralelas atuam como condutores (platina).[1] Essa célula é então conectada, constituindo a resistência desconhecida numa ponte de Wheatstone, alimentada por uma corrente alternada de baixa voltagem e perfeitamente simétrica (senoidal). A corrente contínua poderia causar mudanças na concentração devida à eletrólise. A resistência específica, ρ, é expressa em unidades Ω cm. A recíproca da resistência específica é a *condutância específica* ou *condutividade*, κ, e é expressa em unidades Ω^{-1} cm^{-1}. No caso das soluções eletrolíticas é comum definir uma grandeza chamada condutividade molar, Λ, que é a condutância de uma solução que contém uma molécula de soluto entre dois elétrodos, de tamanho indefinido, com 1 cm de separação. A condutância específica e a condutividade molar estão, assim, relacionadas:

$$\Lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{c}$$

onde:
V = é o volume da solução em cm^3 (ml), contendo 1 molécula do soluto.
c = é a concentração em mol cm^{-3}.
A condutividade molar é expressa em cm^2 Ω^{-1} mol^{-1}.

Kohlrausch descobriu, no século passado, que a condutividade molar das soluções aquosas de eletrólitos aumenta com a diluição, atingindo um *valor limite* em diluições muito grandes. O aumento da condutividade molar,

---

1. Não é, de fato, indispensável usar essa célula específica para tais medidas; qualquer célula com dimensões constantes pode ser utilizada, desde que tenha sido determinada sua "constante celular" calibrada, usando um eletrólito (por exemplo, solução de cloreto de potássio), com resistência específica conhecida.

em concordância com a teoria de Arrhenius, provém do aumento do grau de dissociação, sendo que o valor limite corresponde à dissociação completa. Este valor limite da condutividade molar é denotado por Λ_0 (também se usa Λ_∞), enquanto seu valor a uma concentração c é denotado por Λ_c. O grau de dissociação pode ser expresso como a relação entre essas duas condutividades molares:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

para uma determinada concentração (c) do eletrólito.

A variação da condutividade molar em relação à concentração, para vários eletrólitos, é relacionada na Tabela I.1. Devido à variação da condutância em função da temperatura (temperaturas mais altas correspondem a condutâncias mais altas), deve-se sempre indicar a temperatura na qual foram

Tabela I.1 Condutividades molares de eletrólitos a 25°C em unidades cm² Ω^{-1} mol^{-1}

Concentração mol ℓ^{-1}	Eletrólito						
	KCl	NaCl	HCl	NaOH	KOH	CH_3COONa	CH_3COOH
→0(= Λ_0)	150,1	126,2	423,7	260,9	283,9	91,3	388,6
0,0001	149,2	125,3	—	—	—	—	—
0,0002	—	—	—	—	—	—	104,0
0,0005	148,3	124,3	422,2	246,5	270,1	89,4	64,5
0,001	147,5	123,5	421,1	244,7	268,2	88,7	48,7
0,002	146,5	122,2	419,2	242,5	266,2	87,7	35,2
0,005	144,2	119,8	414,9	238,8	262,1	85,7	22,8
0,01	141,6	117,8	410,5	234,5	258,9	83,7	16,2

medidas as condutâncias. Os valores indicados na Tabela I.1 foram medidos a 25°C. Pode-se observar que enquanto a variação da condutividade molar da maioria das soluções em função de suas concentrações é mínima, no caso do ácido acético há uma grande variação. A diferença de comportamento pode ser melhor observada na Fig. I.3, onde as condutividades molares são

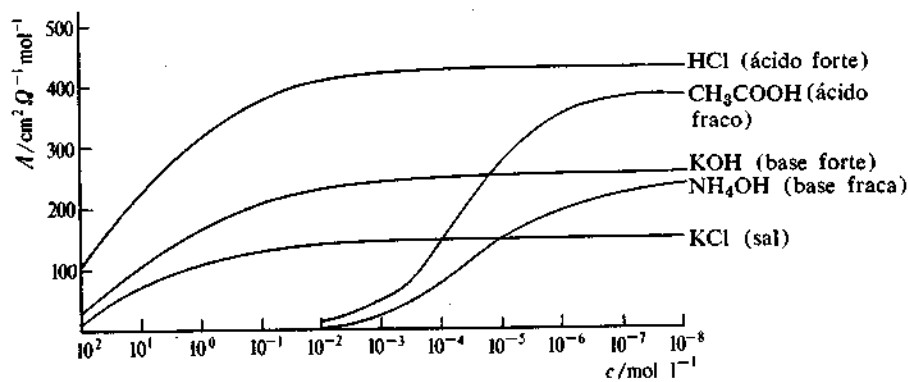



Fig. I.3

plotadas em função da concentração, usando-se, para melhor percepção, uma escala logarítmica para esta última. As cinco substâncias consideradas pertencem a cinco grupos diferentes de compostos inorgânicos, sendo que dentro de cada grupo há uma pequena variação, por exemplo, a curva do ácido nítrico está muito próxima àquela do ácido clorídrico. Mas, se verificarmos as curvas em termos de grau de dissociação, observaremos que somente existem dois grupos com comportamentos diferentes. O primeiro grupo formado por ácidos fortes, bases fortes e sais (incluindo os derivados de ácidos fracos e bases fracas) é o grupo dos *eletrólitos fortes*; estes se dissociam quase completamente, mesmo em diluições relativamente pequenas — soluções 0,01M, sendo que diluições posteriores produzem apenas pequenas variações nos graus de dissociação. O segundo grupo, dos *eletrólitos fracos* (ácidos e bases fracas), somente começa a se dissociar em concentrações muito baixas e, nesta faixa de concentração, apresenta uma variação considerável em seu grau de dissociação.

Os dois métodos, o crioscópico e o ebulioscópico de um lado e o da condutividade de outro, apresentam valores significativamente semelhantes no grau de dissociação, a despeito dos princípios muito diferentes que envolvem estes dois métodos de medição. A Tabela I.2 apresenta alguns resultados representativos. Observe-se que a concordância é particularmente boa para soluções diluídas de eletrólitos binários (KCl). Quanto mais concentradas forem as soluções, maiores serão as diferenças. A Tabela I.3 apresenta o grau de dissociação de vários eletrólitos a uma concentração 0,1M. A partir

Tabela I.2 Grau de dissociação de eletrólitos, calculadas a partir de medições do ponto de congelamento e da condutividade

Substância	Concentração mol ℓ^{-1}	α a partir do ponto de congelamento	α a partir da condutividade	N.º de íons para 1 molécula, n
KCl	0,01	0,946	0,943	2
	0,02	0,915	0,924	
	0,05	0,890	0,891	
	0,10	0,862	0,864	
$BaCl_2$	0,001	0,949	0,959	3
	0,01	0,903	0,886	
	0,10	0,798	0,754	
K_2SO_4	0,001	0,939	0,957	3
	0,01	0,887	0,873	
	0,10	0,748	0,716	
$K_3[Fe(CN)_6]$	0,001	0,946	0,930	4
	0,01	0,865	0,822	
	0,10	0,715		

desses valores, conclui-se facilmente que a substância considerada pode ser um eletrólito forte ou fraco.

I.11 MIGRAÇÃO INDEPENDENTE DE ÍONS. CÁLCULO DAS CONDUTIVIDADES A PARTIR DAS MOBILIDADES IÔNICAS. Para eletró-

Tabela I.3 Grau de dissociação eletrolítica em soluções aquosas 0,1M

Ácidos	
Clorídrico (H^+, Cl^-)	0,92
Nítrico (H^+, NO_3^-)	0,92
Sulfúrico (H^+, HSO_4^-)	0,61
Fosfórico (H^+, $H_2PO_4^-$)	0,28
Fluorídrico (H^+, F^-)	0,085
Acético (H^+, $CH_3 \cdot COO^-$)	0,013
Carbônico (H^+, HCO_3^-)	0,0017
Sulfídrico (H^+, HS^-)	0,0007
Cianídrico (H^+, CN^-)	0,0001
Bórico (H^+, $H_2BO_3^-$)	0,0001
Sais	
Potássio, Cloreto (K^+, Cl^-)	0,86
Sódio, Cloreto (Na^+, Cl^-)	0,86
Potássio, Nitrato (K^+, Cl_3^-)	0,82
Prata, Nitrato (Ag^+, NO_3)	0,82
Sódio, Acetato (Na^+, $CH_3 \cdot COO^-$)	0,80
Bário, Cloreto (Ba^{2+}, $2Cl^-$)	0,75
Potássio, Sulfato ($2K^+$, SO_4^{2-})	0,73
Sódio, Carbonato ($2Na^+$, CO_3^{2-})	0,70
Zinco, Sulfato (Zn^{2+}, SO_4^{2-})	0,40
Cobre, Sulfato (Cu^{2+}, SO_4^{2-})	0,39
Mercúrio, Cloreto (Hg^{2+}, $2Cl^-$)	<0,01
Mercúrio, Cianeto (Hg^{2+}, $2CN^-$)	ínfimo
Bases	
Sódio, Hidróxido (Na^+, OH^-)	0,91
Potássio, Hidróxido (K^+, OH^-)	0,91
Bário, Hidróxido (Ba^{2+}, $2OH^-$)	0,81
Amônia (NH_4^+, OH^-)	0,013

litos fortes, o limite da condutividade molar, Λ_0, pode ser determinado, estendendo-se as determinações para os níveis de baixa concentração e, então, extrapolando o gráfico da condutividade até atingir a concentração zero. Para eletrólitos fracos, tais como ácido acético e amônia, esse método não pode ser empregado, visto que a dissociação está longe de ser completa a baixas concentrações, nas quais podem ser feitas as medições necessárias com precisão ($\sim 10^{-4}$M). É, no entanto, possível calcular tais limites de condutância através da lei de migração independente de íons.

Após prolongados e cuidadosos estudos da condutância de soluções de sais a baixas concentrações, Kohlrausch verificou que a diferença de condutividades molares entre *pares de sais,* com aníons semelhantes e sempre os mesmos dois catíons, é constante e independente da natureza do aníon. Verificou, por exemplo, que as diferenças entre as condutividades molares limitantes (medidas em cm² Ω^{-1} mol^{-1} a 18°C) são quase aproximadamente

$$\Lambda_0(KCl)-\Lambda_0(NaCl) = 130{,}1-109{,}0 = 21{,}1$$
$$\Lambda_0(KNO_3)-\Lambda_0(NaNO_3) = 126{,}3-105{,}3 = 21{,}0$$

iguais. Desses resultados, e de outros semelhantes, Kohlrausch concluiu que a condutividade molar de um eletrólito é o somatório das condutividades dos íons componentes. Matematicamente, isso pode ser expresso como:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

onde λ_0^+ e λ_0^- são as condutividades molares limitantes ou *mobilidades* do catíon e do aníon, respectivamente. As mobilidades iônicas são calculadas a partir dos valores Λ_0, com auxílio dos *números de transferência.* Estes expressam a corrente transportada pelo catíon e aníon, respectivamente, e podem ser determinados em caráter experimental pela diferença na concentração dos eletrólitos entre o grosso da solução e as áreas vizinhas ao cátodo e ao ânodo.[1] Assim, por exemplo, o número de transferência do íon cloreto numa solução de cloreto de potássio foi determinado como 0,503, enquanto o do potássio é 0,497 (a soma destes números de transferência para um determinado eletrólito é, por definição, igual a 1). O valor limite da condutividade molar da solução de cloreto de potássio (a 18°C) é 130,1 cm² Ω^{-1} mol^{-1}. Assim, a mobilidade do íon potássio é:

$$\lambda_0^+(K^+) = 0{,}497\times 130{,}1 = 64{,}6\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

e a do íon cloreto é:

$$\lambda_0^-(Cl^-) = 0{,}503\times 130{,}1 = 65{,}5\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

Um número selecionado de mobilidades iônicas a 18°C e 25°C é apresentado na Tabela I.4. Esta é utilizada para calcular as condutividades molares limi-

Tabela I.4 Mobilidades iônicas limitantes a 18°C e 25°C expressas em cm² Ω^{-1} mol^{-1}

18°C				25°C			
H^+	317,0	OH^-	174,0	H^+	348,0	OH^-	210,8
Na^+	43,5	Cl^-	65,5	Na^+	49,8	Cl^-	76,4
K^+	64,6	NO_3^-	61,8	K^+	73,4	IO_3^-	42,0
Ag^+	54,4	Br^-	67,7	Ag^+	61,9	CH_3COO^-	40,6
1/2 Ca^{2+}	52,2	I^-	66,1				
1/2 Sr^{2+}	51,7	F^-	46,8				
1/2 Ba^{2+}	55,0	ClO_3^-	55,0				
1/2 Pb^{2+}	61,6	IO_3^-	34,0				
1/2 Cd^{2+}	46,5	CH_3COO^-	32,5				
1/2 Zn^{2+}	46,0	1/2 SO_4^{2-}	68,3				
1/2 Cu^{2+}	45,9	1/2 $(COO)_2^{2-}$	61,1				

1. Para maiores detalhes sobre números de transferência, consulte livros de físico-química. (Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 333 s.)

tantes para qualquer eletrólito formado pelos íons relacionados. Assim, para o ácido acético a 25°C temos:

$$\begin{aligned}\Lambda_0(CH_3COOH) &= \lambda_0^+(H^+)+\lambda_0^-(CH_3COO^-)\\ &= 348{,}0+40{,}6\\ &= 388{,}6\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}\end{aligned}$$

O grau de dissociação pode ser calculado a partir da expressão:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

onde Λ_c é a condutividade molar na concentração c, o que pode ser determinado experimentalmente.

I.12 TEORIA MODERNA DOS ELETRÓLITOS FORTES. A teoria da dissociação eletrolítica pode ser empregada para explicar uma grande parte dos fenômenos importantes da análise qualitativa inorgânica. A teoria, como desenvolvida por Arrhenius, pode ser aplicada sem grandes desvios no que concerne aos eletrólitos fracos, mas à medida que novas evidências surgiram — principalmente a respeito da estrutura da matéria no estado sólido — ela foi-se tornando cada vez menos adequada para os eletrólitos fortes. Tornou-se claro que as substâncias classificadas como eletrólitos fortes são constituídas por íons no estado sólido (cristalino). Num cristal de cloreto de sódio, por exemplo, não existem moléculas de cloreto de sódio (estas moléculas só existem no cloreto de sódio em estado de vapor). O cristal é formado por íons cloro e sódio distribuídos numa rede cúbica, de tal forma que um íon de sódio é sempre cercado por seis íons de cloro e vice-versa (cf. Fig. I.4,a). Como os íons já estão presentes em estado sólido, seria incorreto sugerir que na dissolução ocorre a dissociação das moléculas em íons. A dissolução de um cristal iônico em água é um processo físico.

Está provado que, numa molécula de água, os dois átomos de hidrogênio e o de oxigênio formam um arranjo triangular, com uma distância de 0,0958 nm entre os centros dos átomos de hidrogênio e oxigênio e um ângulo de 106° entre as direções seguidas pelos átomos de hidrogênio (cf. Fig. I.4,b). Em função dessa disposição, o setor da molécula de água, contendo os átomos de hidrogênio, torna-se eletrostaticamente positivo em oposição ao setor onde se localiza o oxigênio que fica negativo. Assim, a molécula de água adquire a *característica de um dipolo.* Se um cristal iônico for colocado na água, esses dipolos se organizarão de uma maneira orientada em torno dos íons da camada externa da rede. Forças eletrostáticas tenderão a extrair esses íons do cristal (cf. Fig. I.4,c). Quando um íon for removido da rede, formar-se-á em torno dele uma esfera simétrica de moléculas de água (orientadas eletrostaticamente) e todo o íon *hidratado* com a sua esfera de moléculas de água será afastado do cristal por movimento térmico. Um novo íon será, então, exposto à ação das moléculas de água e, lentamente, todo cristal será dissolvido. Conclui-se, então, que nas soluções de eletrólitos fortes existem somente íons (hidratados); em outras palavras, a "dissociação" é completa.

Quando esse modelo é aceito para explicar a dissolução de eletrólitos fortes, novos problemas surgirão. Como foi explicado na seção anterior, a

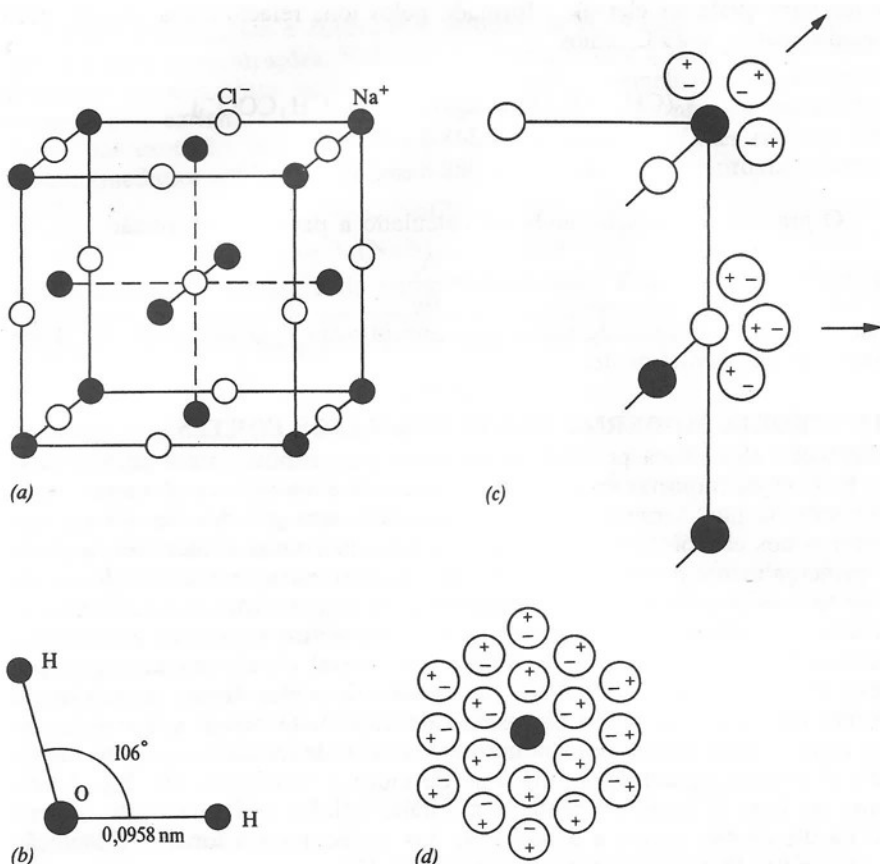



Fig. I.4

teoria da dissociação eletrolítica estaria plenamente de acordo com o fato de que a condutividade molar dos eletrólitos fortes varia de modo considerável com a concentração em concentrações mais elevadas (cf. Fig. I.3). Este fato não parece estar de acordo com a teoria acima delineada. Sendo constante o número de íons ao se dissolver uma determinada quantidade de eletrólito, independente de sua concentração, dever-se-ia obter uma solução cuja condutividade molar fosse constante. Somente em 1923, Debye e Hückel (e Onsager em 1925) tentaram a interpretação desse fenômeno com sua famosa *teoria da atração interiônica*. Esta teoria foi elaborada num enfoque quantitativo e conduziu às diversas descobertas importantes na química das soluções. Para um estudo mais extenso, devem ser consultados os compêndios de físico-química. [1] No presente texto, a teoria é delineada apenas na extensão necessária a uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem na análise qualitativa inorgânica.

---

1. Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 359 s.

A teoria de Debye-Hückel-Onsager aceita o fato de as soluções de eletrólitos fortes serem completamente ionizadas. Quando em repouso, isto é, quando não há diferença de potencial aplicada nos elétrodos, cada íon é rodeado por uma "atmosfera" simétrica de íons de carga oposta. Quando é aplicada uma diferença de potencial, os íons iniciam sua migração para o elétrodo de carga oposta, devido a forças eletrostáticas. No entanto, a migração de um íon individual está longe de não apresentar obstáculos. De acordo com a teoria, existem duas causas identificáveis, às quais se pode atribuir o retardamento dos íons. A primeira delas é o denominado *efeito eletroforético* e tem sua origem no fato de que o íon considerado deve mover-se contra uma corrente de íons de carga oposta que se encaminham ao outro elétrodo. Como foi dito anteriormente, tais íons transportam uma grande quantidade de moléculas de água (ou solvente) e a fricção entre estes íons hidratados (solvatados) retarda sua migração. Quanto mais elevada for a concentração, maior será a aproximação entre os íons e mais pronunciado será este efeito. A segunda, *efeito assimétrico* (distensão), é o resultado da quebra da simetria da atmosfera dos íons com carga oposta em torno do íon em questão. Assim que o íon inicia sua migração para o respectivo elétrodo, ele se afasta do centro da esfera de sua atmosfera iônica, deixando para trás mais íons pertencentes à esfera original. Ao menos, por um momento, desenvolver-se-á uma distribuição assimétrica de íons, e aqueles íons deixados para trás atrairão eletrostaticamente o íon considerado. Como esta força é exercida na direção oposta ao movimento, a migração do íon é retardada. Este efeito é tanto mais pronunciado quanto maior for a concentração da solução. Se o circuito elétrico for interrompido, decorrerá algum tempo para que os íons retomem seu arranjo simétrico (em outras palavras, para que a distensão seja completa), e este tempo, chamado *tempo de distensão,* pode ser expresso matematicamente em função de parâmetros mensuráveis da solução. É inversamente proporcional à concentração.

As mudanças de condutividade em função da diluição não podem, portanto, ser atribuídas a mudanças no grau de dissociação como mencionou Arrhenius, mas sim à variação de forças interiônicas como foi delineado acima. A condutividade molar, a uma concentração c, pode ser expressa pela equação (simplificada):

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}$$

onde Λ_0 é o valor limite da condutividade molar a uma concentração zero. A e B são constantes (para um íon particular, num solvente específico, numa temperatura constante) e correspondem aos efeitos assimétrico e eletroforético, respectivamente. O grande mérito da teoria de Debye-Hückel-Onsager provém do fato de que os fatores A e B podem ser expressos por parâmetros mensuráveis da solução e com algumas constantes naturais, e que as condutividades calculadas por esta equação combinam com os valores determinados experimentalmente, de modo especial se as concentrações não forem elevadas demais.

A relação Λ_c/Λ_0 na moderna teoria dos eletrólitos fortes, baseada na ionização completa, não indica mais o grau de dissociação α de um eletrólito forte (que, no caso, deveria ser igual à unidade); é mais apropriado denominá-la *coeficiente de condutividade* ou *relação de condutância.* Ela fornece

aproximadamente o grau de dissociação para eletrólitos fracos, mas, mesmo aí, existem forças interiônicas contribuindo para uma diminuição da condutividade, podendo-se aplicar uma correção indicada pela teoria de Debye-Hückel-Onsager.

I.13 EQUILÍBRIO QUÍMICO. LEI DA AÇÃO DAS MASSAS. Um dos princípios mais importantes a respeito das reações químicas é que todas as reações químicas são reversíveis. Sempre que uma reação química se inicia, os produtos da reação começam a se formar e, por sua vez, reagirão entre si, constituindo uma reação reversível. Após um intervalo de tempo, atinge-se o equilíbrio dinâmico; isto é, na mesma unidade de tempo decompõem-se tantas moléculas (ou íons) quantas se formam. Em alguns casos, esse equilíbrio é quase que totalmente atingido ao lado da formação de uma outra substância, e a reação assim parece ter-se processado até a fase final. Em outros, seria tarefa do pesquisador criar as circunstâncias nas quais as reações, ao invés de atingir um equilíbrio, se completassem. Isso ocorre freqüentemente na análise quantitativa.

As condições do equilíbrio químico podem, mais facilmente, ser derivadas a partir da lei da ação das massas. [1] Esta lei foi definida inicialmente por Guldberg e Waage, em 1867, como: A velocidade de uma reação química a uma temperatura constante é proporcional ao produto das concentrações das substâncias reagentes. Consideremos inicialmente uma reação reversível simples a uma temperatura constante:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

A velocidade de reação entre A e B é proporcional às suas concentrações

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$

onde k_1 é uma constante denominada *constante de velocidade* e os colchetes indicam as concentrações molares das substâncias neles inseridas. Do mesmo modo, a velocidade da reação no processo inverso é expressa por:

$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

Ao atingir o equilíbrio, as velocidades de formação e decomposição das substâncias são iguais (este é um equilíbrio dinâmico e não estático), por conseguinte:

$$v_1 = v_2$$

ou

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

ou, ainda

$$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

1. Deve-se enfatizar que as características do equilíbrio químico podem ser deduzidas, e melhor explicadas, pela termodinâmica, sem envolver absolutamente a velocidade das reações. Os livros de físico-química contêm naturalmente a interpretação termodinâmica. (Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 167 s.)

K é a *constante de equilíbrio* da reação. Seu valor independe das concentrações das substâncias em reação, variando ligeiramente com a temperatura e a pressão.

Essa expressão pode ser generalizada para reações mais complexas. Para uma reação reversível, representada pela equação:

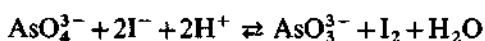
$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \cdots \rightleftarrows \nu_L L + \nu_M M + \nu_N N$$

onde ν_A, ν_B ... etc. são os números estequiométricos da reação, a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K = \frac{[L]^{\nu_L} \times [M]^{\nu_M} \times [N]^{\nu_N} \ldots}{[A]^{\nu_A} \times [B]^{\nu_B} \times [C]^{\nu_C} \ldots}$$

Em termos: quando se atinge o equilíbrio numa reação reversível, a uma pressão e temperatura constantes, é constante o produto das concentrações moleculares dos produtos resultantes (substâncias do lado direito da equação), dividido pelo produto das concentrações moleculares dos reagentes (substâncias do lado esquerdo da equação), sendo cada concentração elevada a uma potência determinada pelo número estequiométrico da substância considerada.

A expressão da constante de equilíbrio enunciada é a chave do problema com o qual nos deparamos, freqüentemente, na análise qualitativa: como conseguir reações completas, em outras palavras, como deslocar o equilíbrio da reação na direção desejada. A fim de melhor elucidar essa questão, consideremos a reação de íons arseniato com iodeto. Se misturarmos soluções de arseniato de sódio, iodeto de potássio e ácido clorídrico, a solução resultante torna-se amarela ou marrom, devido à formação de iodo. A reação processa-se entre os vários íons presentes, formando-se simultaneamente íons arsenito e água, e pode ser expressa pela equação:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

Os íons cloreto, sódio e potássio, integrantes dos reagentes, não participam da reação e, por isso, não são representados na equação. Esta reação é reversível e tende para um equilíbrio. Aplicando a lei da ação das massas, podemos expressar a constante de equilíbrio pela reação:

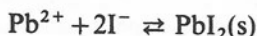
$$K = \frac{[AsO_3^{3-}] \times [I_2] \times [H_2O]}{[AsO_4^{3-}] \times [I^-]^2 \times [H^+]^2}$$

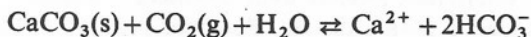
Suponhamos que queiramos reduzir todo arseniato e arsenito, isto é, deslocar o equilíbrio da equação para a direita. Podemos conseguir isso de várias maneiras. Se adicionarmos mais ácido clorídrico à solução, observaremos que a cor marrom vai escurecendo; isso significa que há mais formação de iodo. A explicação desse fato é óbvia, se observarmos a expressão da constante de equilíbrio. Ao adicionarmos ácido clorídrico à solução, aumentamos a concentração de hidrogênio, tornando maior o denominador da expressão da constante de equilíbrio. Esta deve permanecer invariável e, conseqüentemente, o numerador da expressão deve aumentar também. Isso somente pode ser realizado pelo aumento das concentrações individuais no numerador, o que significa que mais arsenito, iodo e água devem ser formados. Conclui-se que o equilíbrio é deslocado para o lado direito. O mesmo acontecerá se

adicionarmos mais iodeto de potássio à solução. Existem, todavia, outras maneiras de atingir esse objetivo. Podemos, por exemplo, remover o iodo formado durante a reação por evaporação ou por extração com solvente não miscível em água. Neste caso, o numerador da expressão diminui e, como o valor K é constante, o denominador também é forçado a diminuir. Isso significa um maior consumo de reagentes e maior formação de produtos da reação. Normalmente, podemos dizer que o *equilíbrio químico,* a uma temperatura e pressão constantes, *pode ser deslocado no sentido de obtermos maior formação de produtos, seja pela adição de mais reagentes, seja pela supressão de um dos produtos do sistema (homogêneo) em equilíbrio.* Em termos das reações empregadas na análise qualitativa, isso significa ou a adição de reagentes em excesso ou a remoção dos produtos da reação da fase em solução, por quaisquer meios, tais como: precipitação, evaporação ou extração.

Do exposto, conclui-se que ações opostas deslocarão o equilíbrio para a direção oposta. Adicionando-se, por exemplo, mais iodo ao sistema em equilíbrio, ou removendo-se parte dos íons hidrogênio, por meio de um tampão, ou removendo-se os íons iodeto por precipitação pelo nitrato de chumbo, formando o iodeto de chumbo, o equilíbrio será deslocado no sentido da formação de arseniato.

Outro processo para deslocar o equilíbrio para qualquer das duas direções é baseado no fato de que a constante de equilíbrio depende da temperatura e, pelo menos em alguns casos, da pressão. O aquecimento é, muitas vezes, utilizado na análise qualitativa, objetivando o aumento da velocidade das reações (influência cinética) mais do que sua influência nas condições de equilíbrio. Em alguns casos, o resfriamento da solução pode atender a esse objetivo. Por exemplo, a constante de equilíbrio da reação

$$Pb^{2+} + 2I^{-} \rightleftarrows PbI_2(s)$$

varia de tal forma que o resfriamento da solução favorece a formação do iodeto de chumbo. Assim, se quisermos precipitar o iodeto quantitativamente com chumbo, devemos operar a uma baixa temperatura e, além disso, adicionar excesso de reagente. O equilíbrio das reações em solução, nas quais alguns dos reagentes ou produtos formados são gases, pode ser influenciado variando-se a pressão sobre a solução. O carbonato de cálcio precipitado, por exemplo, pode ser dissolvido, introduzindo gás carbônico num recipiente fechado até que a pressão aumente em algumas atmosferas, quando o equilíbrio se deslocará no sentido da formação do bicarbonato de cálcio:

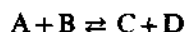
$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Do mesmo modo, o gás sulfídrico é mais reativo se utilizado a uma pressão ligeiramente elevada, do que se fora borbulhado numa solução em recipiente aberto. Por outro lado, se o produto da reação for um gás, poderemos facilmente deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, se removermos o gás a uma pressão reduzida.

I.14 ATIVIDADE E COEFICIENTES DE ATIVIDADE. No estudo da lei da ação das massas, empregamos a concentração das espécies químicas como variáveis e deduzimos que a constante de equilíbrio é independente

destas concentrações. Estudos posteriores evidenciaram que tal conceito só era aproximadamente válido para soluções diluídas (quanto maior a diluição, maior seria a aproximação dos resultados) e absolutamente incorreto para soluções mais concentradas. Discrepâncias semelhantes avultavam, quando outras grandezas termodinâmicas, tais como potencial de elétrodos ou energia química livre, eram envolvidas. Para superar essas dificuldades e ainda assim reter expressões simples derivadas para tais grandezas, G. N. Lewis introduziu um novo conceito termodinâmico, denominado *atividade*, que, substituindo as concentrações nas funções termodinâmicas, oferece resultados perfeitamente concordantes com dados experimentais. Essa grandeza tem as mesmas dimensões da concentração. A atividade, a_A, do componente A é proporcional à sua concentração efetiva [A] e pode ser expressa por:

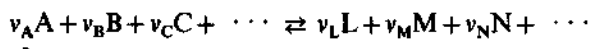
$$a_A = f_A \times [A]$$

onde f_A é denominado *coeficiente de atividade*, quantidade adimensional, que varia de acordo com a concentração. Tomando-se a reação de equilíbrio, mencionada na Seção **I.13**

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

podemos expressar mais precisamente a constante de equilíbrio por:

$$K = \frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} = \frac{f_C[C] \times f_D[D]}{f_A[A] \times f_B[B]} = \frac{f_C \times f_D}{f_A \times f_B} \times \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

As atividades, e conseqüentemente coeficientes de atividade, devem ser elevadas às suas potências apropriadas, do mesmo modo como nas concentrações, quando seus números estequiométricos diferem de 1. Teríamos, então, para a reação genérica reversível estudada na Seção **I.13**:

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \cdots \rightleftarrows \nu_L L + \nu_M M + \nu_N N + \cdots$$

a seguinte expressão, mais precisa, da constante de equilíbrio:

$$\begin{aligned} K &= \frac{a_L^{\nu_L} \times a_M^{\nu_M} \times a_N^{\nu_N} \times \cdots}{a_A^{\nu_A} \times a_B^{\nu_B} \times a_C^{\nu_C} \times \cdots} \\ &= \frac{(f_L[L])^{\nu_L} \times (f_M[M])^{\nu_M} \times (f_N[N])^{\nu_N} \times \cdots}{(f_A[A])^{\nu_A} \times (f_B[B])^{\nu_B} \times (f_C[C])^{\nu_C} \times \cdots} \\ &= \frac{f_L^{\nu_L} \times f_M^{\nu_M} \times f_N^{\nu_N} \times \cdots}{f_A^{\nu_A} \times f_B^{\nu_B} \times f_C^{\nu_C} \times \cdots} \times \frac{[L]^{\nu_L} \times [M]^{\nu_M} \times [N]^{\nu_N} \times \cdots}{[A]^{\nu_A} \times [B]^{\nu_B} \times [C]^{\nu_C} \times \cdots} \end{aligned}$$

O coeficiente de atividade varia de acordo com a concentração. Esta variação é um tanto complexa; o coeficiente de atividade de um íon específico depende da concentração de todos os componentes iônicos em solução. Como uma medida deste último, Lewis e Randall (1921) introduziram uma grandeza designada *força iônica, I,* que definiram como a semi-soma dos produtos da concentração de cada íon multiplicado pelo quadrado de sua carga. Matematicamente:

$$I = \tfrac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2$$

onde c_i é a concentração do igésimo componente, e z_i é sua carga. Assim, se a concentração do ácido nítrico é 0,1 molar e a do nitrato de bário é 0,2 molar, temos as concentrações

$$c_{H^+} = 0{,}1 \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$c_{Ba^{2+}} = 0{,}2 \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$c_{NO_3^-} = 0{,}3 \text{ mol } \ell^{-1}$$

e as cargas

$$z_{H^+} = 1$$
$$z_{Ba^{2+}} = 2$$
$$z_{NO_3^-} = 1$$

Considerando respectivamente os mesmos íons, podemos expressar a força iônica da solução como:

$$I = \tfrac{1}{2}(c_{H^+}z_{H^+}^2 + c_{Ba^{2}} + z_{Ba^{2+}}^2 + c_{NO_3^-}z_{NO_3^-}^2)$$
$$= \tfrac{1}{2}(0{,}1 \times 1 + 0{,}2 \times 4 + 0{,}3 \times 1) = 0{,}6$$

A correlação entre coeficiente de atividade e força iônica pode ser deduzida a partir das equações quantitativas da teoria de Debye-Hückel-Onsager. Embora sem apresentar sua dedução,[1] é conveniente registrar o resultado final:

$$\log f_i = -0{,}43e^3N^2\sqrt{\frac{2\pi\rho_0}{1000R^3\varepsilon^3T^3}} \times z_i^2\sqrt{I}$$

Nesta expressão e é a carga do elétron, N a constante de Avogadro, R a constante dos gases, ρ_0 a densidade do solvente, ε a constante dielétrica do solvente e T a temperatura absoluta. Se bem que esta expressão seja mais complexa; deve-se notar que ela contém constantes naturais e alguns dados físicos facilmente mensuráveis. Isso mostra o grande mérito da teoria de Debye-Hückel-Onsager: ser capaz de fornecer um perfil quantitativo das características de uma solução de eletrólito.

Introduzindo os valores adequados das constantes e dados físicos para soluções aquosas diluídas à temperatura ambiente (T = 298K), a expressão pode ser simplificada para

$$\log f_i = -0{,}509z_i^2\sqrt{I}$$

A expressão para o coeficiente médio de atividade de um sal

$$\log f = -0{,}509z_+z_-\sqrt{I}$$

é válida, onde z_+ e z_- são as cargas do catíon e do aníon, respectivamente. A expressão é aplicável às soluções de baixo potencial iônico (até I = 0,01) no sentido mais estrito.

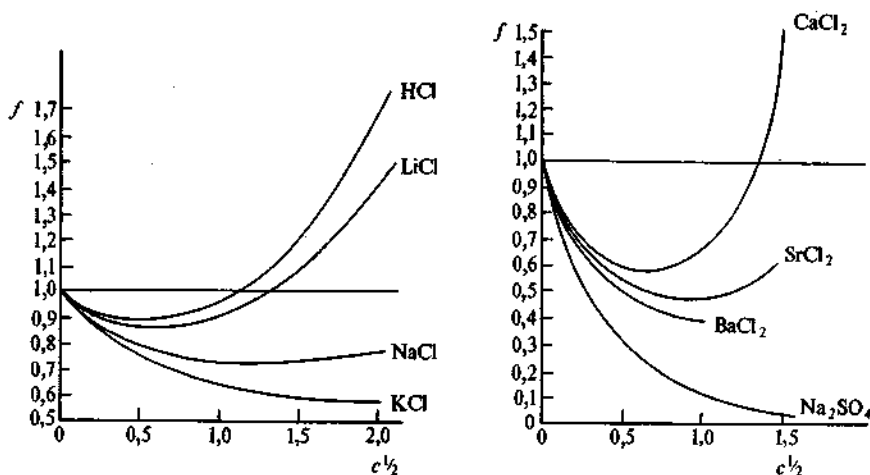
---

1. Para maiores detalhes, consultar livros de físico-química. (Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 354 s.)

Tabela I.5 Coeficientes de atividade para vários eletrólitos

Concentração molar	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
HCl	0,966	0,904	0,830	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01
HBr	0,966	0,906	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	1,17
HNO_3	0,965	0,902	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,78
HIO_3	0,96	0,86	0,69	0,58	0,46	0,29	0,19	0,10
H_2SO_4	0,830	0,544	0,340	0,265	0,209	0,154	0,130	0,12
$NaOH$	—	—	0,82	—	0,73	0,69	0,68	0,70
KOH	—	0,90	0,82	0,80	—	0,73	0,76	0,89
$Ba(OH)_2$	—	0,712	0,526	0,443	0,370	—	—	—
$AgNO_3$	—	0,90	0,79	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28
$Al(NO_3)_3$	—	—	—	0,20	0,16	0,14	0,19	0,45
$BaCl_2$	0,88	0,72	0,56	0,49	0,44	0,39	0,39	0,44
$Ba(NO_3)_2$	0,88	0,71	0,52	0,43	0,34	—	—	—
$CaCl_2$	0,89	0,73	0,57	0,52	0,48	0,52	0,71	—
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,71	0,54	0,48	0,42	0,38	0,35	0,35
$CdCl_2$	0,76	0,47	0,28	0,21	0,15	0,09	0,06	—
$CdSO_4$	0,73	0,40	0,21	0,17	0,11	0,07	0,05	0,04
$CuCl_2$	0,89	0,72	0,58	0,52	0,47	0,42	0,43	0,51
$CuSO_4$	0,74	0,41	0,21	0,16	0,11	0,07	0,05	—
$FeCl_2$	0,89	0,75	0,62	0,58	0,55	0,59	0,67	—
KF	—	0,93	0,88	0,85	0,81	0,74	0,71	0,70
KCl	0,965	0,901	0,815	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576
KBr	0,965	0,903	0,822	0,777	0,728	0,665	0,625	0,602
KI	0,965	0,905	0,84	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69
$KClO_3$	0,967	0,907	0,813	0,755	—	—	—	—
$KClO_4$	0,965	0,895	0,788	—	—	—	—	—
K_2SO_4	0,89	0,71	0,52	0,43	0,36	—	—	—
$K_4Fe(CN)_6$	—	—	0,19	0,14	0,11	0,67	—	—
$LiBr$	0,966	0,909	0,842	0,810	0,784	0,783	0,848	1,06
$Mg(NO_3)_2$	0,88	0,71	0,55	0,51	0,46	0,44	0,50	0,69
$MgSO_4$	—	0,40	0,22	0,18	0,13	0,09	0,06	0,05
NH_4Cl	0,96	0,88	0,79	0,74	0,69	0,62	0,57	—
NH_4Br	0,96	0,87	0,78	0,73	0,68	0,62	0,57	—
NH_4I	0,96	0,89	0,80	0,76	0,71	0,65	0,60	—
NH_4NO_3	0,96	0,88	0,78	0,73	0,66	0,56	0,47	—
$(NH_4)_2SO_4$	0,87	0,67	0,48	0,40	0,32	0,22	0,16	—
NaF	—	0,90	0,81	0,75	0,69	0,62	—	—
$NaCl$	0,966	0,904	0,823	0,780	0,730	0,68	0,66	0,67
$NaBr$	0,966	0,914	0,844	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734
NaI	0,97	0,91	0,86	0,83	0,81	0,78	0,80	0,95
$NaNO_3$	0,966	0,90	0,82	0,77	0,70	0,62	0,55	0,48
Na_2SO_4	0,89	0,71	0,53	0,45	0,36	0,27	0,20	—
$NaClO_4$	0,97	0,90	0,82	0,77	0,72	0,64	0,58	—
$Pb(NO_3)_2$	0,88	0,69	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	—
$ZnCl_2$	0,88	0,71	0,56	0,50	0,45	0,38	0,33	—
$ZnSO_4$	0,70	0,39	—	0,15	0,11	0,07	0,05	0,04

Dados sobre o coeficiente médio de atividade estão relacionados na Tabela I.5. Os coeficientes de atividade geralmente decrescem no início com o aumento das concentrações; então, após passar por um mínimo, tornam a crescer, chegando com freqüência a exceder o valor de 1. Isso é bem ilustrado nos diagramas da Fig. I.5, onde os coeficientes de atividade das soluções de alguns eletrólitos são plotados contra a raiz quadrada das concentrações.

Fig. I.5

Os coeficientes de atividade de moléculas não ionizadas não diferem consideravelmente da unidade. Em soluções diluídas de eletrólitos fracos, as diferenças entre atividades e concentrações (calculadas a partir do grau de dissociação) são insignificantes.

Do que foi exposto acerca de atividade e coeficientes de atividade, torna-se evidente que, quando esperamos resultados precisos, deveríamos usar atividades ao expressarmos as constantes de equilíbrio ou outras funções termodinâmicas. Neste texto, no entanto, usaremos simplesmente as concentrações. Para soluções diluídas de eletrólitos fortes e fracos que são os mais comuns na análise qualitativa, os erros introduzidos não são consideráveis.

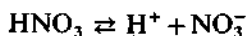
C. TEORIA CLÁSSICA DAS REAÇÕES ÁCIDO-BASE

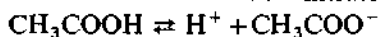
I.15 ÁCIDOS, BASES E SAIS. As substâncias inorgânicas podem ser classificadas em três grupos importantes: ácidos, bases e sais.

Um *ácido* pode ser definido da maneira mais simples como uma substância que, quando dissolvida em água, se dissocia formando íons hidrogênio como os únicos íons positivos. Alguns ácidos dissociam-se do seguinte modo:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

ácido clorídrico — íon cloreto

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

ácido nítrico — íon nitrato

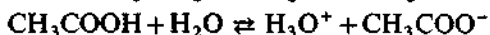
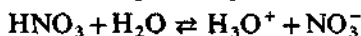
$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

ácido acético — íon acetato

Realmente, sabe-se que os íons hidrogênio (prótons) não existem em soluções aquosas. Cada próton combina-se com uma molécula de água, por coorde-

nação com um par livre de elétron no oxigênio da água, e forma-se assim o íon hidrônio:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$$

Os modernos métodos experimentais provaram a existência de íons hidrônio, em solução ou em estado sólido. As reações de dissociação acima indicadas deveriam, pois, ser expressas como uma reação entre o ácido e a água:

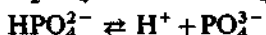
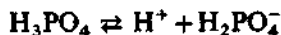
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Neste texto, para maior simplicidade, representaremos o íon hidrônio por H^+ e o denominaremos íon hidrogênio.

Todos os ácidos mencionados que produzem um íon hidrogênio por molécula, ao se dissociarem, são denominados *ácidos monobásicos*. Outros ácidos monobásicos são: ácido perclórico ($HClO_4$), ácido bromídrico (HBr), ácido iodídrico (HI) etc.

Os *ácidos polibásicos* dissociam-se em mais estágios, produzindo mais de um íon hidrogênio por molécula. O ácido sulfúrico é um ácido dibásico e dissocia-se em dois estágios:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

produzindo íons hidrogenossulfato (dissulfato, sulfato monoácido) e íons sulfato após cada etapa. O ácido fosfórico é tribásico:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

Os íons formados após cada estágio de dissociação são denominados, respectivamente, dihidrogenofosfato (fosfato diácido), (mono) hidrogenofosfato (fosfato monoácido) e fosfato (fosfato neutro).

Os graus de dissociação diferem de ácido para ácido. Os *ácidos fortes* dissociam-se quase completamente em solução média (cf. Seção **I.10**); estes são, portanto, eletrólitos fortes. São também fortes os ácidos clorídrico, nítrico, perclórico etc. O ácido sulfúrico é um ácido forte no que concerne ao primeiro estágio de dissociação, tornando-se mais fraco no segundo estágio. Os *ácidos fracos* dissociam-se fracamente em médias e, até mesmo, em baixas concentrações (nas quais, por exemplo, eles são empregados como reagentes analíticos). Os ácidos fracos são, portanto, eletrólitos fracos. O ácido acético é tipicamente um ácido fraco; outros ácidos fracos são o ácido bórico (H_3BO_3), mesmo com referência ao primeiro estágio da dissociação, ácido carbônico (H_2CO_3) etc. O ácido fosfórico pode ser classificado como de força média, considerando-se o primeiro estágio da dissociação; o segundo estágio é menor e o terceiro é o menor de todos. Não há, entretanto, um limite

claramente definido entre as três classes. Como veremos adiante (cf. Seção **I.16**), é possível expressar a força dos ácidos e das bases quantitativamente.

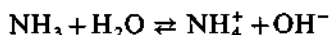
Uma *base* pode ser definida como uma substância que, dissolvida em água, se dissocia formando uma única espécie de íon negativo, denominado hidroxila. Os hidróxidos solúveis de metais, como o hidróxido de sódio e o de potássio, estão quase inteiramente dissociados em suas soluções aquosas diluídas:

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$
$$KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$$

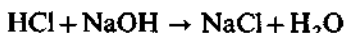
Essas são, portanto, *bases fortes*. A solução aquosa de amônia, por outro lado, é uma *base fraca*. Quando dissolvida em água, a amônia forma o hidróxido de amônio, que se dissocia em íons amônio e hidróxido:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

É, todavia, mais correto escrever assim a reação:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

As bases fortes são, portanto, eletrólitos fortes, enquanto as bases fracas são eletrólitos fracos. Não há, entretanto, um limite definido entre essas classes e, como no caso dos ácidos, é possível expressar quantitativamente a força das bases.

De acordo com a definição clássica, *sais* são os produtos das reações entre ácidos e bases. Tais processos denominam-se reações de *neutralização*. Essa definição é correta, se considerarmos que quantidades equivalentes de ácidos puros e bases puras forem misturadas e a solução for evaporada; formar-se-á uma substância cristalina, que não apresenta as características dos ácidos nem das bases. Essas substâncias foram denominadas sais pelos primeiros químicos. Se as equações das reações forem expressas como uma interação de moléculas,

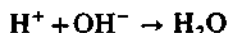
$$\underset{\text{Ácido}}{HCl} + \underset{\text{Base}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{Sal}}{NaCl} + H_2O$$

a formação do sal parece ser o resultado de um genuíno processo químico. Na realidade, entretanto, essa explanação é incorreta. Sabe-se que o ácido (forte) e a base (forte), e também o sal (cf. Seção **I.10**), estão quase completamente dissociados na solução, ou seja,

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$
$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

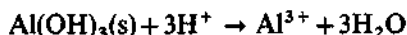
enquanto a água, também formada no processo, está quase completamente indissociada. É, pois, mais correto expressar a reação de neutralização como uma combinação química de íons:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Nesta equação, Na^+ e Cl^- aparecem em ambos os termos. Como nada acontece com esses íons, a equação pode ser simplificada para:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

mostrando que o essencial numa reação ácido-base (em solução aquosa) é a formação de água. Isso se evidencia pelo fato, entre outros, de que o calor de neutralização para uma reação entre 1 mol de um ácido e uma base, ambos monovalentes e fortes, é aproximadamente o mesmo (56,9 kJ). O sal em estado sólido é formado por íons dispostos num modelo regular em rede cristalina. O cloreto de sódio, por exemplo, é constituído por íons sódio e íons cloro, dispostos de modo que cada íon é circundado simetricamente por seis íons de carga oposta; a rede cristalina é mantida coesa pelas forças eletrostáticas de seus íons (cf. Fig. I.4).

As substâncias anfóteras ou anfólitas são capazes de participar de uma reação de neutralização, quer com ácidos quer com bases (mais precisamente com íons hidrogênio ou íons hidroxila). O hidróxido de alumínio, por exemplo, reage com ácidos fortes, dissolvendo-se e formando íons alumínio:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

Nesta reação, o hidróxido de alumínio age como uma base. Por outro lado, o hidróxido de alumínio também pode dissolver-se no hidróxido de sódio:

$$Al(OH)_3(s) + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

quando são formados íons tetrahidroxialuminato. Nesta reação, o hidróxido de alumínio comporta-se como um ácido. O comportamento anfotérico de certos hidróxidos metálicos é, muitas vezes, utilizado na análise qualitativa inorgânica, principalmente na separação dos catíons do terceiro grupo.

I.16 EQUILÍBRIO DA DISSOCIAÇÃO ÁCIDO-BASE. FORÇA DOS ÁCIDOS E BASES. A dissociação de um ácido (ou de uma base) é um processo reversível, ao qual pode ser aplicada a lei da ação das massas. A dissociação do ácido acético, por exemplo, produz íons hidrogênio e acetato:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

Aplicando a lei da ação das massas a este processo reversível, pode-se expressar a constante de equilíbrio como:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

A constante K é denominada *constante de equilíbrio de dissociação* ou simplesmente *constante de dissociação*. Seu valor para o ácido acético é: $1{,}76 \times 10^{-5}$ a 25°C.

De uma forma geral, se a dissociação de um *ácido monobásico*, HA, ocorre atendendo às condições de equilíbrio

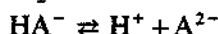
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

a constante de equilíbrio de dissociação pode ser expressa como:

$$K = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

Quanto mais forte for o ácido, maior será a dissociação, donde maior será o valor da constante de equilíbrio de dissociação K.

Os *ácidos dibásicos* dissociam-se em dois estágios e seus equilíbrios de dissociação podem ser caracterizados por constantes de equilíbrio de dissociação individuais. A dissociação do ácido dibásico H_2A pode ser representada pelas seguintes equações:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$
$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

Aplicando a lei da ação das massas a essas reações, podemos expressar as duas constantes de equilíbrio de dissociação:

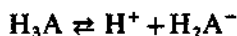
$$K_1 = \frac{[H^+] \times [HA^-]}{[H_2A]}$$

e

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Os termos K_1 e K_2 são denominados, respectivamente, primeira e segunda constante de equilíbrio de dissociação. Observe que $K_1 > K_2$, isto é, o primeiro estágio da dissociação é sempre mais completo que o segundo.

Um *ácido tribásico*, H_3A, dissocia-se em três estágios:

$$H_3A \rightleftarrows H^+ + H_2A^-$$
$$H_2A^- \rightleftarrows H^+ + HA^{2-}$$
$$HA^{2-} \rightleftarrows H^+ + A^{3-}$$

e as três constantes de equilíbrio de dissociação são:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2A]}{[H_3A]}$$
$$K_2 = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$
$$K_3 = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

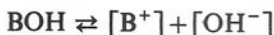
para o primeiro, segundo e terceiro estágios, respectivamente. Observe novamente que $K_1 > K_2 > K_3$, isto é, que o primeiro estágio é mais completo, enquanto o terceiro é o menos completo.

Desenvolvimento semelhante pode ser aplicado às *bases*. O hidróxido de amônio (isto é, a solução aquosa de amônia) dissocia-se conforme a equação:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

A constante de equilíbrio de dissociação pode ser expressa como:

$$K = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4OH]}$$

O valor efetivo para a constante de dissociação é $1{,}79 \times 10^{-5}$ (a 25°C). De um modo geral, se uma base monovalente BOH[1] dissocia-se como:

$$BOH \rightleftarrows [B^+] + [OH^-]$$

a constante de equilíbrio pode ser expressa:

$$K = \frac{[B^+] \times [OH^-]}{[BOH]}$$

Pode-se repetir que quanto maior a força da base, melhor é sua dissociação e, portanto, maior será o valor da constante de equilíbrio de dissociação.

O expoente da constante de equilíbrio de dissociação, denominado *pK*, é definido pelas equações:

$$pK = -\log K = \log \frac{1}{K}$$

Freqüentemente, seu valor é empregado em substituição ao de *K*. A utilidade do *pK* tornar-se-á evidente, quando lidarmos com o expoente da concentração do íon hidrogênio ou *p*H.

Já foi visto que a constante de dissociação está relacionada ao grau de dissociação e, desta forma, à força do ácido ou base. O grau de dissociação depende da concentração, não podendo, portanto, ser utilizado para caracterizar a força de um ácido ou uma base, sem considerarmos as condições nas quais foi medido. A constante de equilíbrio de dissociação, por outro lado, é independente da concentração (mais precisamente, da atividade) do ácido, dando assim uma medida mais precisa da força do ácido ou da base. A Tabela I.6 apresenta uma relação selecionada de valores de *K* e *pK*. Não são indicados valores precisos para ácidos fortes nessa tabela, pois suas constantes de dissociação são tão grandes que não podem ser medidas com segurança.

As constantes de dissociação podem ser usadas com vantagens no cálculo da concentração de vários componentes (principalmente a concentração hidrogeniônica) em solução. Vejamos alguns exemplos desses cálculos:

Exemplo 1. Calcule a concentração hidrogeniônica de uma solução 0,01M de ácido acético.

A dissolução do ácido acético ocorre de acordo com a equação de equilíbrio:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

---

1. As aminas orgânicas comportam-se como bases fracas monovalentes. Seu comportamento pode ser definido pelas características básicas da amônia. A fórmula geral de uma monoamina é $R - NH_2$ (onde R é um radical orgânico monovalente), evidenciando que um hidrogênio do amoníaco foi substituído pelo radical R. Quando dissolvidas em água, as aminas hidrolisam-se e dissociam-se assim:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3OH \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$

e a lei da ação das massas pode, então, ser aplicada como no caso da amônia. Para maiores detalhes, cf. Finar, I. L., *Organic Chemistry*, vol. I, *The Fundamental Principles*, 5.ª ed., Longman, 1967, pp. 343 s.

Tabela I.6 Constantes de dissociação de ácidos e bases

Ácido	°C	Estágio de dissociação	K	pK
Ácidos monobásicos				
HCl	25	1	$\sim 10^{7}$	~ -7
HBr	25	1	$\sim 10^{9}$	~ -9
HI	25	1	$\sim 3\times 10^{9}$	$\sim -9{,}48$
HF	25	1	$6{,}7\times 10^{-4}$	3,17
HCN	18	1	$4{,}79\times 10^{-10}$	3,32
$HCNO$	25	1	$2{,}2\times 10^{-4}$	3,66
$HCNS$	25	1	$1{,}42\times 10^{-1}$	0,85
$HClO$	15	1	$3{,}2\times 10^{-8}$	7,49
$HClO_2$	25	1	$4{,}9\times 10^{-3}$	2,31
HIO	25	1	2×10^{-10}	9,70
HNO_2	20	1	7×10^{-4}	3,15
HNO_3	30	1	22	−1,34
CH_3COOH	20	1	$1{,}75\times 10^{-5}$	4,76
$HCOOH$	20	1	$1{,}77\times 10^{-4}$	3,75
$CH_2Cl—COOH$	20	1	$1{,}39\times 10^{-3}$	2,86
$CHCl_2—COOH$	25	1	$5{,}1\times 10^{-2}$	1,29
C_6H_5OH	20	1	$1{,}05\times 10^{-10}$	9,98
C_6H_5COOH	20	1	$6{,}24\times 10^{-5}$	4,20
C_2H_5COOH	20	1	$1{,}34\times 10^{-5}$	4,87
Ácidos dibásicos				
H_2CO_3	25	1	$4{,}31\times 10^{-7}$	6,37
	25	2	$5{,}61\times 10^{-11}$	10,25
H_2S	20	1	$9{,}1\times 10^{-8}$	7,04
	20	2	$1{,}2\times 10^{-15}$	14,92
H_2SO_3	18	1	$1{,}66\times 10^{-2}$	1,78
	18	2	$1{,}02\times 10^{-2}$	1,99
H_2SO_4	20	1	$\sim 4\times 10^{-1}$	0,4
		2	$1{,}27\times 10^{-2}$	1,9
$(COOH)_2$	20	1	$2{,}4\times 10^{-2}$	1,62
	20	2	$5{,}4\times 10^{-5}$	4,27
$C_4H_6O_6$	20	1	$9{,}04\times 10^{-4}$	3,04
(ácido tartárico)		2	$4{,}25\times 10^{-5}$	4,37
Ácidos tribásicos				
H_3AsO_4	18	1	$5{,}62\times 10^{-3}$	2,25
	18	2	$1{,}70\times 10^{-7}$	6,77
	18	3	$2{,}95\times 10^{-12}$	11,53
H_3BO_3	20	1	$5{,}27\times 10^{-10}$	9,28
	20	2	$1{,}8\times 10^{-13}$	12,74
	20	3	$1{,}6\times 10^{-14}$	13,80
H_3PO_4	20	1	$7{,}46\times 10^{-3}$	2,13
	20	2	$6{,}12\times 10^{-8}$	7,21
	20	3	$4{,}8\times 10^{-13}$	12,32
$C_6H_8O_7$	20	1	$7{,}21\times 10^{-4}$	3,14
(ácido cítrico)	20	2	$1{,}70\times 10^{-5}$	4,77
	20	3	$4{,}09\times 10^{-5}$	4,39

Tabela I.6 Constantes de dissociação de ácidos e bases (continuação)

Ácido	°C	Estágio de dissociação	K	pK
Bases				
NaOH	25	1	~ 4	−0,60
LiOH	25	1	$6{,}65 \times 10^{-1}$	0,18
NH_4OH	20	1	$1{,}71 \times 10^{-5}$	4,77
$Ca(OH)_2$	25	1	4×10^{-2}	1,40
	25	2	$3{,}74 \times 10^{-3}$	2,43
$Mg(OH)_2$	25	2	$2{,}6 \times 10^{-3}$	2,58
$CH_3{-}NH_2$	20	1	$4{,}17 \times 10^{-4}$	3,38
$(CH_3)_2{=}NH$	20	1	$5{,}69 \times 10^{-4}$	3,24
$(CH_3)_3{\equiv}N$	20	1	$5{,}75 \times 10^{-5}$	4,24
$C_2H_5{-}NH_2$	20	1	$3{,}02 \times 10^{-4}$	3,52
$(C_2H_5)_2{=}NH$	25	1	$8{,}57 \times 10^{-4}$	3,07
$(C_2H_5)_3{\equiv}N$	25	1	$5{,}6 \times 10^{-4}$	3,25
$C_6H_5{-}NH_2$ (anilina)	20	1	4×10^{-10}	9,40
C_5H_5N (piridina)	20	1	$1{,}15 \times 10^{-9}$	8,94
C_9H_7N (quinoleína)	20	1	$5{,}9 \times 10^{-10}$	9,23

e sua constante de equilíbrio de dissociação

$$K = \frac{[H^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}75 \times 10^{-5}$$

Desprezando as pequenas quantidades de íons hidrogênio originados pela dissociação da água (cf. Seção **I.18**), pode-se afirmar que todos os íons hidrogênio são provenientes da dissociação do ácido acético. Visto que a concentração de íons hidrogênio é igual à concentração de íons acetato, temos:

$$[H^+] = [CH_3COO^-]$$

Parte do ácido acético na solução permanece não dissociado, enquanto outras moléculas se dissociam. A concentração total c (0,01M) do ácido é, por conseguinte, a soma da concentração do ácido acético não dissociado com os íons acetato:

$$c = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0{,}01$$

Estas duas equações podem ser conjugadas para:

$$K = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

Rearranjando e expressando $[H^+]$, temos:

$$[H^+] = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4cK}}{2}$$

Inserindo $K = 1{,}75 \times 10^{-5}$ e $c = 0{,}01$ temos:

$$[H^+] = \frac{-1{,}75 \times 10^{-5} + \sqrt{3{,}06 \times 10^{-10} + 7 \times 10^{-7}}}{2} = 4{,}10 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$$

(A segunda raiz da equação (I) com sinal negativo precedendo a raiz quadrada conduz a um valor negativo, que não tem sentido físico.) Desse exemplo, conclui-se que numa solução 0,01M de ácido acético encontraremos apenas 4% de moléculas dissociadas.

Exemplo 2. Calcule a concentração de íons HS^- e S^{2-} numa solução saturada de gás sulfídrico (ácido sulfúrico).

Uma solução aquosa de gás sulfídrico (a 20ºC e 1 atm de pressão) é aproximadamente 0,1M (precisamente 0,1075 mol ℓ^{-1}). As constantes de dissociação do gás sulfídrico são:

$$K_1 = \frac{[H^+] \times [HS^-]}{[H_2S]} = 8{,}73 \times 10^{-7} \text{ (a 20°C)} \qquad \text{(I)}$$

e

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [S^{2-}]}{[HS^-]} = 3{,}63 \times 10^{-12} \text{ (a 20°C)} \qquad \text{(II)}$$

Como a segunda constante de dissociação é muito pequena, o valor de $[S^{2-}]$ é extremamente pequeno. Assim, somente o primeiro estágio da ionização precisa ser considerado, quando se aplica a correlação:

$$[H^+] = [HS^-] \qquad \text{(III)}$$

Em virtude do baixo grau de ionização, mesmo da primeira ionização, a concentração total (0,1 mol ℓ^{-1}) pode ser considerada igual à concentração do ácido sulfídrico não dissociado:

$$[H_2S] = 0{,}1 \qquad \text{(IV)}$$

Combinando as equações (I), (III) e (IV) temos:

$$[HS^-] = \sqrt{K_1[H_2S]} = \sqrt{8{,}73 \times 10^{-7} \times 0{,}1} = 2{,}95 \times 10^{-4}$$

e, combinando (II) e (III), teremos o valor de $[S^{2-}]$:

$$[S^{2-}] = K_2 \frac{[HS^-]}{[H^+]} = K_2 = 3{,}63 \times 10^{-12}$$

Se multiplicarmos as equações (I) e (II), e transpusermos

$$[S^{2-}] = \frac{3{,}17 \times 10^{-18}}{[H^+]^2}$$

conclui-se que a concentração dos íons sulfeto é inversamente proporcional ao quadrado da concentração dos íons hidrogênio. Assim, ajustando a concentração de íons hidrogênio, pela adição de um ácido ou de uma base à

solução, pode-se ajustar a concentração de íons sulfeto a um valor preferencial, predeterminado. Esse princípio é usado na separação dos íons metálicos dos grupos II e III.

I.17 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DE DISSOCIAÇÃO. LEI DE DILUIÇÃO DE OSTWALD. A constante de equilíbrio de dissociação e o grau de dissociação para uma determinada concentração estão interligados. A fim de determinar tal correlação, consideremos a dissociação de um ácido fraco monobásico. A reação de dissociação pode ser expressa por:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

com a constante de equilíbrio de dissociação:

$$K = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} \qquad \text{(I)}$$

A concentração total do ácido (não dissociado + dissociado) é c, assim é válida a correlação:

$$c = [HA] + [A^-] \qquad \text{(II)}$$

O grau de dissociação é α. A concentração de íons hidrogênio e a dos aníons dissociados será igual e pode ser expressa como:

$$[H^+] = [A^-] = c\alpha \qquad \text{(III)}$$

Combinando as equações (I), (II) e (III) podemos escrever:

$$K = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

ou, usando a notação V para a diluição da solução:

$$V = \frac{1}{c} \text{ (em unidades } \ell \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

a constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)}$$

Se c ou V for conhecido e α for determinado por um dos métodos experimentais mencionados na Seção **I.10**, pode-se calcular K a partir dessas equações. Estas são muitas vezes mencionadas como *lei de diluição de Ostwald,* porquanto expressam a correlação entre diluição e o grau de dissociação. Como este último é proporcional à condutividade molar da solução, a correlação acima descreve as configurações específicas das curvas de condutividade, mostradas na Fig. I.3.

O modo pelo qual são obtidas as constantes de dissociação a partir de dados experimentais está ilustrado na Tabela I.7, na qual a constante de equilíbrio de dissociação do ácido acético é calculada a partir das condutividades molares.

Tabela I.7 Cálculo da constante de equilíbrio de dissociação do ácido acético a partir de valores medidos da condutividade molar

Concentração $\times 10^5$	Λ	α	$K \times 10^5$
1,873	102,5	0,264	1,78
5,160	65,95	0,170	1,76
9,400	50,60	0,130	1,83
24,78	31,94	0,080	1,82
38,86	25,78	0,066	1,83
56,74	21,48	0,055	1,84
68,71	19,58	0,050	1,84
92,16	16,99	0,044	1,84
112,2	15,41	0,040	1,84
0	388,6	—	—

O valor médio ($1,82 \times 10^{-5}$) da constante de equilíbrio está em consonância com o valor real ($1,78 \times 10^{-5}$ a 25°C).

I.18 DISSOCIAÇÃO E PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA. Kohlrausch e Heidweiller (1894) concluíram, após cuidadosas experiências, que a mais pura das águas apresenta uma pequena, porém, bem definida condutância. A água é, portanto, fracamente ionizada de acordo com o equilíbrio de dissociação:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Aplicando a essa dissociação a lei da ação das massas, podemos expressar a constante de equilíbrio como:

$$K = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]}$$

Dos resultados experimentais obtidos na determinação da condutância da água, foi possível estabelecer o valor de K, como sendo $1,82 \times 10^{-16}$ a 25°C. Este baixo valor indica que o grau de dissociação é insignificante; a água, portanto, pode ser considerada praticamente como não dissociada. Assim, a concentração da água (massa molecular relativa = 18) é constante e pode ser expressa como:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55{,}6 \text{ mol } \ell^{-1}$$

Pode-se, portanto, reunir as constantes em um dos lados da equação e escrever:

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 1{,}82 \times 10^{-16} \times 55{,}6 = 1{,}01 \times 10^{-14} \quad \text{(a 25°C)}$$

A nova constante K_w é denominada *produto iônico da água*. Seu valor depende da temperatura (cf. Tabela I.8); para temperatura ambiente, o valor

$$K_w = 10^{-14}$$

é geralmente aceito e usado.

Tabela I.8 Produto iônico da água a várias temperaturas

Temperatura (°C)	$K_w \times 10^{14}$	Temperatura (°C)	$K_w \times 10^{14}$
0	0,12	35	2,09
5	0,19	40	2,92
10	0,29	45	4,02
15	0,45	50	5,48
20	0,68	55	7,30
25	1,01	60	9,62
30	1,47	—	—

A importância do produto iônico da água reside no fato de que seu valor pode ser considerado como constante, não só em água pura como também em soluções aquosas diluídas, tais como as encontradas comumente em análise qualitativa inorgânica. Isso significa, por exemplo, que se um ácido for dissolvido em água (o qual, em sua dissociação, produz íons hidrogênio), a concentração dos íons hidrogênio pode aumentar às expensas, unicamente, da concentração dos íons hidroxila (oxidrila). Se, por outro lado, uma base for dissolvida, a concentração dos íons hidroxila aumentará e a concentração de íons hidrogênio diminuirá.

Pode-se definir mais precisamente o conceito de solução neutra, segundo esses critérios, como veremos a seguir. Uma solução é neutra, se contiver a mesma concentração de íons hidrogênio e íons hidroxila, isto é, se

$$[H^+] = [OH^-]$$

Portanto, numa *solução neutra*, teremos:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Numa solução ácida, a concentração de íons hidrogênio excede esse valor, enquanto numa solução alcalina acontece o inverso. Assim,

numa *solução ácida* $[H^+] > [OH^-]$ e $[H^+] > 10^{-7}$

numa *solução alcalina* $[H^+] < [OH^-]$ e $[H^+] < 10^{-7}$

Em todos os casos, a acidez ou alcalinidade de uma solução pode ser expressa quantitativamente em termos da magnitude da concentração hidrogeniônica (ou concentração de íons hidroxila). É suficiente o uso de apenas um desses para qualquer solução, pois conhecendo-se um deles sempre é possível calcular o outro pela equação:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

Numa solução 1M de um ácido forte monobásico (supondo uma dissociação completa), a concentração hidrogeniônica é 1 mol ℓ^{-1}. Por outro lado, numa solução 1M de base forte monovalente, a concentração de íons hidroxila é 1 mol ℓ^{-1}, daí a concentração hidrogeniônica ser 10^{-14} mol ℓ^{-1}. A

concentração hidrogeniônica da maioria das soluções aquosas encontradas na análise química (que não sejam ácidos concentrados, empregados principalmente para dissolver amostras) situa-se entre esses valores.

I.19 EXPOENTE HIDROGENIÔNICO (*p*H). Na análise química experimental lidamos freqüentemente com baixas concentrações hidrogeniônicas. Para evitar o incômodo de escrever números com fatores de potências negativas de 10, Sörensen (1909) introduziu o uso do *expoente hidrogeniônico* ou *p*H, definido pela relação:

$$pH = -\log[H^+] = \log\frac{1}{[H^+]} \quad \text{ou} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

Assim, o *p*H é o logaritmo da concentração hidrogeniônica[1] com sinal negativo ou o logaritmo do inverso da concentração hidrogeniônica. É muito conveniente expressar a acidez ou alcalinidade de uma solução por seu *p*H. Das considerações da Seção **I.18** conclui-se que, na maioria dos casos, o *p*H das soluções aquosas permanece entre os valores 0 e 14. Numa solução 1M de um ácido forte monobásico:

$$pH = -\log 1 = 0$$

enquanto o *p*H de uma solução 1M de uma base forte monovalente é:

$$pH = -\log 10^{-14} = 14$$

Se uma solução for neutra,

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

Da definição acima, segue-se:

para uma solução ácida $pH < 7$

para uma solução alcalina $pH > 7$

O termo *p*OH é, às vezes, usado de maneira análoga para expressar o expoente da concentração de íons hidroxila:

$$pOH = -\log[OH^-] = \log\frac{1}{[OH^-]} \quad \text{ou} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Para qualquer solução aquosa é válida a correlação:

$$pH + pOH = 14$$

A Fig. I.6 é de muita utilidade na memorização das relações entre $[H^+]$, *p*H, $[OH^-]$ e *p*OH em soluções ácidas e alcalinas.

---

1. Mais precisamente da atividade hidrogeniônica:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \text{ou} \quad a_{H^+} = 10^{-pH}$$

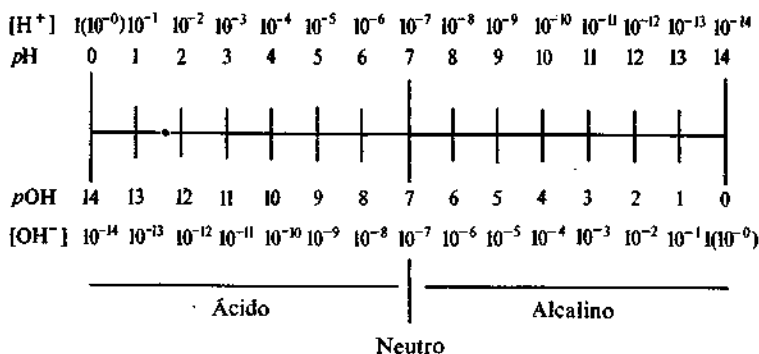



Fig.I.6

Exemplo 3. Calcule o *p*H de uma solução 0,01M de ácido acético (cf. *Exemplo 1,* na Seção **I.16**).

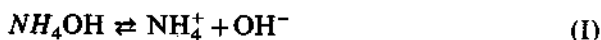
No *Exemplo 1* calculou-se que a concentração hidrogeniônica é:

$$[H^+] = 4{,}10 \times 10^{-4}\ \text{mol}\ \ell^{-1}$$

Donde

$$pH = -\log(4{,}10 \times 10^{-4}) = -(\log 4{,}10 + \log 10^{-4}) = -(0{,}61 - 4) = 3{,}39$$

Exemplo 4. Calcule a molaridade de uma solução de amônia com *p*H de 10,81.

A dissociação do hidróxido de amônio ocorre de acordo com a seguinte equação de equilíbrio:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (I)$$

cuja constante de equilíbrio é expressa por (cf. Tabela I.6):

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}71 \times 10^{-5} \qquad (II)$$

Numa solução de amônia pura, a concentração de íons amônio e hidroxila é igual (cf. (I), acima):

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad (III)$$

A concentração não conhecida, *c*, de amônia é igual à soma da concentração de íons amônio e da amônia não dissociada:

$$c = [NH_4^+] + [NH_4OH] \qquad (IV)$$

Finalmente, temos a correlação

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \qquad (V)$$

válida para todas as soluções aquosas diluídas.

A partir da definição de *p*H

$$pH = -\log[H^-] \qquad (VI)$$

podemos calcular a concentração hidrogeniônica da seguinte maneira:

$$pH = 10{,}81 = -\log[H^+] = -(0{,}19-11)$$
$$[H^+] = 1{,}55\times 10^{-11}$$

Da equação (V), pode-se calcular a concentração de íons hidroxila:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{1{,}55\times 10^{-11}} = 6{,}45\times 10^{-4}\ \text{mol}\ \ell^{-1} \qquad \text{(VII)}$$

As equações (II), (III) e (IV) podem ser combinadas, formando

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c-[OH^-]}$$

da qual c pode ser expresso como:

$$c = \frac{[OH^-]^2+K_b[OH^-]}{K_b}$$
$$= \frac{[OH^-]^2}{K_b} + [OH^-]$$
$$= \frac{(6{,}54\times 10^{-4})^2}{1{,}71\times 10^{-5}} + 6{,}45\times 10^{-4}$$
$$= 2{,}495\times 10^{-2} \approx 2{,}5\times 10^{-2}$$

Conclui-se que a solução é 0,025 molar.

O método que utiliza mais o expoente do que a própria quantidade é de grande utilidade para expressar outros pequenos valores numéricos que aparecem no curso da análise qualitativa. Entre tais valores incluem-se (cf. Seção **I.16**): I) constantes de dissociação; II) outras concentrações iônicas.

I) Para qualquer ácido com constante de dissociação K_a

$$pK_a = -\log K_a = \log\frac{1}{K_a}$$

Do mesmo modo, para qualquer base com uma constante de dissociação K_b

$$pK_b = -\log K_b = \log\frac{1}{K_b}$$

Exemplo 5. A constante de dissociação do ácido acético é $1{,}75 \times 10^{-5}$ (a 20°C). Calcule seu pK_a

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1{,}75\times 10^-5$$
$$= -(\log 1{,}75\times \log 10^{-5})$$
$$= -(0{,}24-5) = 4{,}75$$

Exemplo 6. O valor do pK_b da dimetilamina é 3,24 (a 20°C). Calcule a constante de dissociação K_b.

$$pK_b = -\log K_b = 3{,}24 = 4-0{,}76 = -(0{,}76-4)$$
$$\log K_b = 0{,}76-4$$
$$K_b = \text{antilog}(0{,}76-4) = 5{,}76\times 10^{-4}$$

O valor correto (cf. Tabela I.6) é $5{,}69 \times 10^{-4}$. A diferença provém do fato de que o terceiro algarismo significativo do valor do pK é geralmente arredondado. (O valor preciso de pK_b seria 3,24489.)

II) Para qualquer íon I de concentração [I]

$$pI = -\log[I] = \log \frac{1}{[I]}$$

Exemplo 7. Calcule o valor de pNa numa solução, na qual $[Na^+] = 8 \times 10^{-5}$ mol ℓ^{-1}.

$$pNa = -\log[Na^+] = -(\log 8 \times 10^{-5}) = -(\log 8 + \log 10^{-5})$$
$$= -(0{,}90 - 5) = 4{,}10$$

I.20 HIDRÓLISE. Quando se dissolvem sais em água, nem sempre a solução se apresenta neutra à reação. A razão para esse fenômeno é que alguns sais reagem com água; daí o termo *hidrólise*. Como conseqüência, íons hidrogênio ou íons hidroxila ficam em excesso na solução, tornando-a ácida ou básica, respectivamente.

A fim de melhor compreender o fenômeno da hidrólise, é necessário examinar separadamente o comportamento de quatro categorias de sais. Todos os sais existentes classificam-se em uma das seguintes categorias:

I. Os derivados de ácidos fortes e bases fortes, por exemplo: cloreto de potássio.
II. Os derivados de ácidos fracos e bases fortes, por exemplo: acetato de sódio.
III. Os derivados de ácidos fortes e bases fracas, por exemplo: cloreto de amônio.
IV. Os derivados de ácidos fracos e bases fracas, por exemplo: acetato de amônio.

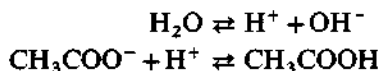
Estes grupos apresentam comportamentos diferentes com referência à hidrólise.

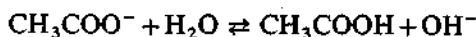
I. Sais de ácidos fortes e bases fortes. Quando dissolvidos em água, apresentam reação neutra, pois nem os aníons nem os catíons combinam-se, respectivamente, com íons hidrogênio ou íons hidroxila para formar produtos levemente dissociados. O equilíbrio de dissociação da água

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

não é, portanto, perturbado. A concentração de íons hidrogênio na solução é igual à de íons hidroxila; assim, a solução formada tem reação *neutra*.

II. Sais de ácidos fracos e bases fortes. Quando dissolvidos em água, produzem uma solução de caráter *alcalino*. Isso é decorrente do fato de o aníon combinar-se com íons hidrogênio para formar um ácido fraco levemente dissociado, deixando íons hidroxila em liberdade. Numa solução de acetato de sódio, por exemplo, temos os seguintes equilíbrios:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

Assim, os íons hidrogênio, formados pela dissociação da água, combinar-se-ão parcialmente com os íons acetato. As duas equações podem ser somadas membro a membro, obtendo-se o *equilíbrio da hidrólise* global:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Na solução, os íons hidroxila estarão em excesso sobre os íons hidrogênio e a solução apresentará reação alcalina.

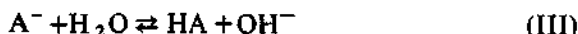
De um modo geral, se o sal de um ácido fraco monobásico HA for dissolvido em água, o aníon A^- combinar-se-á com os íons hidrogênio para formar o ácido não dissociado:

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA \qquad \text{(I)}$$

Os íons hidrogênio são produzidos pela dissociação da água:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \text{(II)}$$

Se bem que a dissociação da água pura seja quase desprezível ao dissolvermos o sal, mais e mais moléculas de água se ionizam, pela remoção de íons hidrogênio do equilíbrio (II) o que, de acordo com a lei da ação das massas, deslocará o equilíbrio para a direita. Os dois equilíbrios podem ser combinados, assim:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad \text{(III)}$$

A constante de equilíbrio desse processo é denominada *constante de hidrólise* e pode ser expressa por:

$$K_h = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^-]} \qquad \text{(IV)}$$

A concentração da água, como no caso do seu equilíbrio de dissociação, pode ser considerada como constante e, assim, ser envolvida no valor da constante de hidrólise K_h. Quanto maior o valor de K_h, maior será o grau da hidrólise e mais alcalina será a solução.

Os valores da constante de hidrólise não precisam ser medidos e tabulados separadamente, porque eles são correlacionados às constantes de dissociação dos ácidos fracos (cf. equação (I)) e à constante de ionização da água (cf. equação (II)).

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \text{(V)}$$

e

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad \text{(VI)}$$

Dividindo (VI) por (V), teremos:

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \qquad \text{(VII)}$$

Assim, a constante de hidrólise é igual à relação entre a constante de ionização da água e do ácido.

O *grau de hidrólise* pode ser definido como a fração de cada molécula do aníon hidrolisada no equilíbrio. Se a concentração total do aníon, isto é, do sal for representada por c e o grau de hidrólise por x, as concentrações efetivas dos componentes envolvidos no equilíbrio da hidrólise são:

$$[OH^-] = xc$$
$$[HA] = xc$$
$$[A^-] = c - cx = c(1-x)$$

Com esses valores, podemos expressar a constante de hidrólise, assim:

$$K_h = \frac{cx^2}{1-x} \qquad \text{(VIII)}$$

Rearranjando a equação (VIII), podemos expressar o grau de hidrólise por

$$x = -\frac{K_h}{2c} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4c^2} + \frac{K_h}{c}} \qquad \text{(IX)}$$

Se o valor de x for reduzido (2 a 5%), a equação (VIII) reduz-se a:

$$K_h = x^2c$$

donde

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \qquad \text{(IXa)}$$

A *concentração hidrogeniônica* de uma solução obtida pela dissociação de c moléculas de sal por litro pode ser facilmente calculada. Do equilíbrio estequiométrico (III) segue-se que, se a quantidade de íons hidroxila originados pela autodissociação da água for desprezível, a concentração de íons hidroxila e a concentração do ácido não dissociado serão iguais:

$$[OH] = [HA] \qquad \text{(X)}$$

Se o grau de hidrólise não for grande demais, a concentração total, c, do sal será igual à concentração do aníon:

$$[A^-] = c \qquad \text{(XI)}$$

Combinando as equações (IV), (X) e (XI), podemos expressar a constante de hidrólise por:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{c} \qquad \text{(XII)}$$

Agora, combinamos essa expressão com as expressões (V) e (VI), e poderemos expressar a concentração hidrogeniônica por:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_wK_a}{c}} = 10^{-7}\sqrt{\frac{K_a}{c}} \qquad \text{(XIII)}$$

É mais fácil memorizar a expressão do pH, por logaritmização da equação (XIII):

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}\log c \qquad \text{(XIV)}$$

Exemplo 8. Calcule a constante de hidrólise, o grau de hidrólise, a concentração hidrogeniônica e o pH de uma solução 0,1M de acetato de sódio à temperatura ambiente.

Da Tabela I.6, temos: $K_a = 1{,}75 \times 10^{-5}$, $pK_a = 4{,}76$.

A constante de hidrólise pode ser calculada a partir da equação (VII):

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1{,}75 \times 10^{-5}} = 5{,}72 \times 10^{-10}$$

O grau de hidrólise é calculado a partir da equação (IX):

$$x = -\frac{K_h}{2c} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4c^2} + \frac{K_h}{c}}$$

$$= -\frac{5{,}72 \times 10^{-10}}{2 \times 0{,}1} + \sqrt{\frac{3{,}28 \times 10^{-19}}{4 \times 0{,}01} + \frac{5{,}72 \times 10^{-10}}{0{,}1}}$$

$$x = 7{,}56 \times 10^{-5}$$

Assim, o grau de hidrólise é fraco, somente 0,0075%. O mesmo resultado é obtido a partir da equação simplificada (IXa):

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5{,}72 \times 10^{-10}}{0{,}1}} = 7{,}56 \times 10^{-5}$$

A concentração hidrogeniônica é obtida da equação (XIII):

$$H^+ = 10^{-7}\sqrt{\frac{K_a}{c}} = 10^{-7}\sqrt{\frac{1{,}75 \times 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}32 \times 10^{-9}$$

O pH da solução é:

$$pH = -\log 1{,}32 \times 10^{-9} = -(0{,}12 - 9) = 8{,}88$$

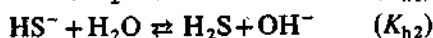
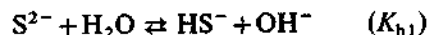
O mesmo resultado é obtido da equação (XIV):

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}\log c = 7 + \frac{4{,}76}{2} - \tfrac{1}{2} = 8{,}88$$

Exemplo 9. Calcule a constante de hidrólise, o grau de hidrólise e o pH de uma solução 0,1M de sulfeto de sódio.

Da Tabela I.6, obtemos as duas constantes de ionização para sulfeto de hidrogênio:

$$K_{a1} = 9{,}1 \times 10^{-8};\ pK_{a1} = 7{,}04 \quad \text{e} \quad K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-15};\ pK_{a2} = 14{,}92$$

A hidrólise dos íons sulfeto realiza-se em dois estágios:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^- \qquad (K_{h1})$$

$$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^- \qquad (K_{h2})$$

As duas constantes de hidrólise para os dois estágios são calculadas a partir da equação (VII):

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{1{,}2 \times 10^{-15}} = 8{,}33$$

e
$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{9,1 \times 10^{-8}} = 1,10 \times 10^{-7}$$

Uma vez que $K_{h1} \gg K_{h2}$, podemos desprezar, nos cálculos, o segundo estágio da hidrólise.

O grau de hidrólise é calculado a partir da equação (IX):

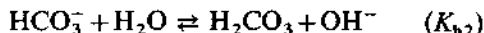
$$x = \frac{K_{h1}}{2c} + \sqrt{\frac{K_{h1}^2}{4c^2} + \frac{K_{h1}}{c}} = -\frac{8,33}{2 \times 0,1} + \sqrt{\frac{69,44}{0,04} + \frac{8,33}{0,1}}$$

$$x = 0,988 \text{ ou } 99\,\%$$

Em virtude do elevado grau de hidrólise, não é possível utilizar a equação simplificada (IXa).

Exemplo 10. Calcule o grau de hidrólise e o pH de uma solução 0,1M de: *a*) carbonato de sódio, *b*) hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio).

Da Tabela I.6, para H_2CO_3, temos: $K_{a1} = 4,31 \times 10^{-7}$; $pK_{a1} = 6,37$ e $K_{a2} = 5,61 \times 10^{-11}$; $pK_{a2} = 10,25$.

a) A hidrólise do íon carbonato processa-se em dois estágios:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad (K_{h1})$$

e

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad (K_{h2})$$

As duas constantes de hidrólise, para os dois estágios, são calculadas a partir da equação (VII):

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{5,61 \times 10^{-11}} = 1,79 \times 10^{-4}$$

e

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4,31 \times 10^{-7}} = 2,32 \times 10^{-8}$$

Novamente, temos $K_{h_1} \gg K_{h_2}$, que significa que podemos desprezar o segundo estágio da hidrólise para efeito de cálculos.

O grau de hidrólise pode ser calculado a partir da equação (IX):

$$x = -\frac{K_{h1}}{2c} + \sqrt{\frac{K_{h1}^2}{4c^2} + \frac{K_{h1}}{c}}$$

$$= -\frac{1,79 \times 10^{-4}}{0,2} + \sqrt{\frac{3,20 \times 10^{-8}}{4 \times 0,01} + \frac{1,79 \times 10^{-4}}{0,1}}$$

$$x = 4,22 \times 10^{-2} \text{ ou } 4,22\%$$

A equação aproximada (IXa) dá um resultado muito próximo do acima:

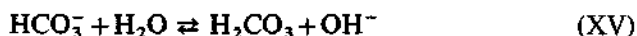
$$x = \sqrt{\frac{K_{h1}}{c}} = \sqrt{\frac{1,79 \times 10^{-4}}{0,1}} = 4,23 \times 10^{-2} \text{ ou } 4,23\ \%$$

O pH da solução é calculado a partir da equação (XIV):

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}pK_{a2} + \tfrac{1}{2}\log c = 7 + \frac{10,25}{2} - \tfrac{1}{2} = 11,63$$

A solução tornou-se fortemente alcalina outra vez.

b) A hidrólise do íon hidrogenocarbonato (bicarbonato) processa-se como:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \qquad (XV)$$

A constante de hidrólise já foi calculada (cf. *Exemplo 10a*):

$$K_{h2} = 2{,}32 \times 10^{-8}$$

O grau de hidrólise pode ser calculado a partir da equação (IX):

$$x = -\frac{K_{h2}}{2c} + \sqrt{\frac{K_{h2}^2}{4c^2} + \frac{K_{h2}}{c}}$$

$$= -\frac{2{,}32 \times 10^{-8}}{2 \times 0{,}1} + \sqrt{\frac{5{,}39 \times 10^{-16}}{4 \times 0{,}01} + \frac{2{,}32 \times 10^{-8}}{0{,}1}}$$

$$x = 4{,}82 \times 10^{-4} \text{ ou } 0{,}048\ \%$$

Obtém-se o mesmo resultado a partir da equação aproximada (IXa):

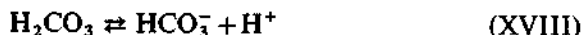
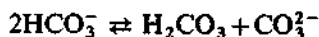
$$x = \sqrt{\frac{K_{h2}}{c}} = \sqrt{\frac{2{,}32 \times 10^{-8}}{0{,}1}} = 4{,}82 \times 10^{-4}$$

O cálculo do pH necessita de maiores considerações, já que, além da hidrólise (equação XV), os equilíbrios de dissociação:

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+ \qquad (XVI)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (XVII)$$

e

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \qquad (XVIII)$$

também produzem íons hidrogênio e hidroxila. Um enfoque matematicamente correto, envolvendo todos esses equilíbrios, gera uma expressão complexa para a concentração hidrogeniônica, que somente pode ser resolvida por aproximações sucessivas. Uma expressão aproximada pode ser obtida combinando os equilíbrios (XV), (XVI) e (XVII), para se conseguir

$$2HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-}$$

que evidencia que as concentrações de ácido carbônico e íons carbonato, na solução, são iguais:

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] \qquad (XIX)$$

Combinando as expressões das constantes de dissociação primária e secundária do ácido carbônico, temos:

$$K_{a1} \times K_{a2} \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \times \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$= \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = [H^+]^2 \qquad \text{(cf. XIX)}$$

e, deste modo, a concentração hidrogeniônica:

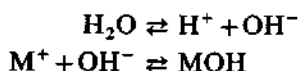
$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4,31 \times 10^{-7} \times 5,61 \times 10^{-11}} = 4,95 \times 10^{-9} \text{ mol } \ell^{-1}$$

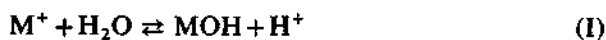
Para o pH, temos:

$$pH = -\log(4,95 \times 10^{-9}) = -(0,69-9) = 8,31$$

O valor experimental, obtido através da medição com elétrodos de vidro, foi pH = 8,18, o que evidencia que o erro ocasionado pelo cálculo simplificado, associado ao erro devido ao uso das concentrações em lugar das atividades, é realmente muito pequeno.

III. Sais de ácidos fortes e bases fracas. Quando dissolvidos em água, produzem uma reação de caráter ácido. O catíon M^+ do sal reage com os íons hidroxila, produzidos pela dissociação da água, formando uma base fraca MOH e liberando íons hidrogênio:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$
$$M^+ + OH^- \rightleftarrows MOH$$

O *equilíbrio global de hidrólise* pode ser expresso por:

$$M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+ \qquad \text{(I)}$$

Uma vez que há formação de íons hidrogênio na reação, a solução apresentará caráter ácido. A *constante de hidrólise* pode ser definida como

$$K_h = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_b} \qquad \text{(II)}$$

evidenciando que a constante de hidrólise é igual à relação entre as constantes de ionização da água e da base fraca.

O *grau de hidrólise* (x) para o sal de uma base fraca monovalente pode, novamente, ser relacionado com a constante de hidrólise como

$$K_h = \frac{x^2c}{1-x} \qquad \text{(III)}$$

donde podemos expressar o grau de hidrólise pela equação:

$$x = \frac{K_h}{2c} + \sqrt{\frac{K_h^2}{4c^2} + \frac{K_h}{c}} \qquad \text{(IV)}$$

Se x é pequeno (2 a 5%), a equação pode ser reduzida para:

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \qquad \text{(IVa)}$$

Nessas equações, c representa a concentração do sal. A *concentração hidrogeniônica* pode ser deduzida a partir da equação da constante de hidrólise (II), pois, de acordo com a estequiometria da equação (I), a concentração da base fraca não dissociada é igual àquela dos íons hidrogênio:

$$[MOH] = [H^+] \qquad \text{(V)}$$

Nesta pressuposição foi desprezada a pequena concentração de íons hidrogênio originários da dissociação da água. Podemos também afirmar que, contanto que o grau de hidrólise não seja elevado demais, a concentração do catíon M^+ é igual à concentração total do sal.

$$[M^+] = c \tag{VI}$$

Combinando as equações (II), (V) e (VI), podemos expressar a concentração hidrogeniônica por:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b}c} = 10^{-7}\sqrt{\frac{c}{K_b}} \tag{VII}$$

O pH da solução é:

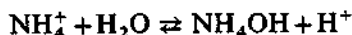
$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}pK_b - \tfrac{1}{2}\log c \tag{VIII}$$

Exemplo 11. Calcule o grau de hidrólise e o pH de uma solução 0,1M de cloreto de amônio.

Na Tabela I.6 encontramos a constante de dissociação do hidróxido de amônio:

$$K_b = 1{,}71 \times 10^{-5},\ pK_b = 4{,}77.$$

O equilíbrio da hidrólise pode ser expresso por:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

A constante de hidrólise

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1{,}71 \times 10^{-5}} = 5{,}86 \times 10^{-10}$$

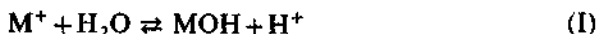
Como o valor dessa constante é reduzido, o grau de hidrólise pode ser calculado a partir da fórmula aproximada (IVa):

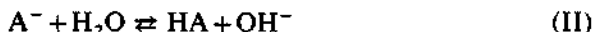
$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{\frac{5{,}86 \times 10^{-10}}{0{,}1}}$$
$$= 7{,}66 \times 10^{-5} \text{ ou } 0{,}0077\,\%$$

O pH da solução pode ser calculado a partir da equação (VIII):

$$pH = 7 - \tfrac{1}{2}pK_b - \tfrac{1}{2}\log c = 7 - \frac{4{,}77}{2} + \tfrac{1}{2} = 5{,}17$$

IV. Sais de ácidos fracos e bases fracas. Quando dissolvidos em água, são submetidos a um processo bem mais complexo de hidrólise. A hidrólise do catíon conduz à formação de uma base fraca não dissociada:

$$M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+ \tag{I}$$

enquanto a hidrólise do aníon produz um ácido fraco:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \tag{II}$$

Os íons hidrogênio e hidroxila formados nesse processo recombinam-se parcialmente, formando água:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \qquad \text{(III)}$$

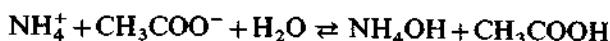
Tais equações, no entanto, não podem ser somadas, a menos que as constantes de dissociação do ácido e da base sejam iguais. Dependendo dos valores relativos destas constantes de dissociação, três hipóteses podem ocorrer:

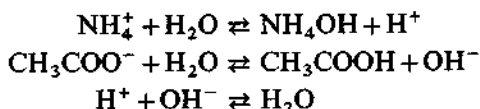
Se $K_a > K_b$ (se o ácido for mais forte que a base), a concentração hidrogeniônica será maior que a dos íons hidroxila e a solução será ácida.

Se $K_a < K_b$ (se a base for mais forte que o ácido), acontecerá o inverso e a solução será alcalina.

Se $K_a = K_b$ (se o ácido e a base forem igualmente fracos), as duas concentrações serão iguais e a solução será neutra.

Tal é o caso do acetato de amônio, onde as constantes de dissociação do ácido acético ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) e a do hidróxido de amônio ($K_b = 1,71 \times 10^{-5}$) são praticamente iguais. Neste caso, a equação da hidrólise é:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

que, na realidade, representa a soma dos três equilíbrios:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$
$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Esses três equilíbrios correspondem às equações gerais (I), (II) e (III), respectivamente.

De um modo geral, as equações (I) e (II) podem ser somadas, quando podemos expressar a equação do equilíbrio total da hidrólise por:

$$M^+ + A^+ + 2H_2O \rightleftarrows MOH + HA + H^+ + OH^- \qquad \text{(IV)}$$

A *constante de hidrólise* pode ser expressa por:

$$K_h = \frac{[MOH][HA][H^+][OH^-]}{[H^+][A^-]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

O *grau de hidrólise* é diferente para o aníon e para o catíon (a menos que as duas constantes de dissociação sejam iguais).

O cálculo da *concentração hidrogeniônica* é bastante difícil, porque todos os equilíbrios reinantes na solução devem ser considerados. As equações que definem as constantes de equilíbrio

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \text{(V)}$$

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \qquad \text{(VI)}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad \text{(VII)}$$

contêm ao todo seis concentrações desconhecidas; deve-se, pois, armar outras três equações para solucionar o problema. Uma destas pode ser derivada do

fato de que, por causa da eletroneutralidade, as somas das concentrações dos catíons e dos aníons na solução devem ser iguais (a condição conhecida como de "equilíbrio de cargas"):

$$[H^+]+[M^+] = [OH^-]+[A^-] \qquad \text{(VIII)}$$

A concentração total do sal, c, pode ser expressa de duas maneiras. Em primeiro lugar, ela é igual à soma das concentrações do aníon e do ácido não dissociado:

$$c = [A^-]+[HA] \qquad \text{(IX)}$$

Em segundo, ela é igual à soma das concentrações do catíon e da base não dissociada:

$$c = [M^+]+[MOH] \qquad \text{(X)}$$

Combinando as seis equações (V) a (X), podemos expressar a concentração hidrogeniônica por:

$$[H^+] = K_a\left(\frac{c}{[H^+] + \dfrac{K_b[H^+]c}{K_w+K_b[H^+]} - \dfrac{K_w}{[H^+]}} - 1\right) \qquad \text{(XI)}$$

Essa equação é implícita para $[H^+]$. Para resolvê-la, devemos procurar um valor aproximado para $[H^+]$, empregá-lo no termo da direita da equação (XI), resolver para $[H^+]$ e usar este novo valor em aproximações sucessivas. Como uma primeira aproximação, o valor

$$[H^+]^- = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

pode ser usado, principalmente se K_a e K_b não forem diferentes demais.

I.21 SOLUÇÕES-TAMPÃO (BUFFER). No curso de uma análise qualitativa (e quantitativa) inorgânica, é necessário, antes de um teste, ajustar a concentração hidrogeniônica a um valor determinado e mantê-la no decorrer da análise. Se necessitarmos de um meio fortemente ácido (*p*H 0−2,ou fortemente alcalino (*p*H 12−14), podemos consegui-lo pela adição de quantidades suficientes de um ácido forte ou de uma base forte. Se, no entanto, quisermos manter um *p*H entre 2 e 12, não poderemos usar esse método.

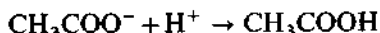
Consideremos, por exemplo, um caso em que tenhamos necessidade de manter a solução num *p*H 4 durante nossas operações analíticas. Podemos adicionar ácido clorídrico à solução (originalmente neutra), em tal quantidade que a concentração de ácido livre na mistura final seria de 0,0001 M. Tomando uma alíquota de, digamos, 10 ml, isso significa que teremos 0,036 mg de ácido clorídrico livre. Esta é uma quantidade diminuta e pode ser facilmente alterada pela reação com traços de álcalis dissolvidos do vidro ou por traços de amônia presentes na atmosfera do laboratório. De modo semelhante, soluções contendo pequenas quantidades de hidróxidos alcalinos são sensíveis ao dióxido de carbono presente no ar. É, pois, impossível manter o *p*H em uma solução levemente ácida, neutra ou levemente alcalina, simples-

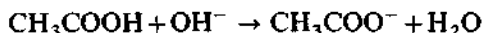
mente pela adição de volumes calculados de um ácido forte ou de uma base forte.

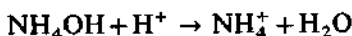
Consideremos, agora, a mistura de um ácido fraco e seu sal, tal como a mistura do ácido acético e acetato de sódio. Numa tal solução, o acetato de sódio, como qualquer outro sal, sofre dissociação quase total. A dissociação do ácido acético

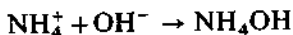
$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

é, no entanto, quase desprezível, porque a presença de grandes quantidades de íons acetato, (originados pela dissociação do acetato de sódio) deslocará o equilíbrio para o lado da formação de ácido acético não dissociado (isto é, para o lado esquerdo da equação acima). A solução apresentará um determinado *p*H e este se manterá admiravelmente bem, ainda que adicionemos quantidades consideráveis de ácidos ou bases. Se adicionarmos íons hidrogênio (isto é, um ácido forte), estes se combinarão com os íons acetato da solução para formar ácido acético não dissociado

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

e a concentração hidrogeniônica da solução permanecerá, portanto, virtualmente inalterada; o que ocorreu foi que a quantidade de íons acetato diminuiu enquanto aumentou a quantidade de ácido acético não dissociado. Se, por outro lado, adicionarmos íons hidroxila, estes reagirão com o ácido acético:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Novamente a concentração hidrogeniônica (e hidroxila) não apresentará mudanças consideráveis; somente o número de íons acetato aumentará, enquanto a quantidade de ácido acético diminuirá. Tais soluções apresentam uma certa resistência tanto aos ácidos como aos álcalis, sendo, por conseguinte, denominadas *soluções-tampão* ou soluções reguladoras (*buffer solution*). Uma solução-tampão também pode ser preparada pela dissolução conjunta de uma base fraca e seu sal. Uma mistura de hidróxido de amônio e cloreto de amônio apresenta uma resistência ao íon hidrogênio, porque este último reage com o hidróxido de amônio (não dissociado):

$$NH_4OH + H^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

enquanto a resistência aos íons hidroxila é baseada na formação da base não dissociada a partir dos íons amônio (que se originam do sal):

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH$$

Em geral, uma solução-tampão contém a mistura de um ácido fraco e seu sal ou uma base fraca e seu sal. A concentração hidrogeniônica pode ser calculada com base nas considerações sobre o equilíbrio químico que existe em tais soluções. Considerando-se um tampão feito com um ácido fraco e seu sal, o equilíbrio de dissociação

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

existe na solução. A constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

donde podemos expressar a concentração hidrogeniônica como:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \tag{I}$$

O ácido livre presente, praticamente, não está dissociado, devido à presença de grandes quantidades do aníon A^-, originário do sal. A concentração total do ácido, c, será, portanto, aproximadamente igual à concentração do ácido não dissociado:

$$c_a \approx [HA] \tag{II}$$

Pela mesma razão, a concentração total do sal, c, será aproximadamente igual à concentração do aníon:

$$c_s \approx [A^-] \tag{III}$$

Combinando as equações (I), (II) e (III), podemos expressar a concentração hidrogeniônica por:

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s} \tag{IV}$$

ou o pH por:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_s}{c_a} \tag{V}$$

Do mesmo modo, se o tampão for feito com uma base fraca, MOH, e seu sal, contendo o catíon M^+, o equilíbrio de dissociação que prevalece nesta solução é

$$MOH \rightleftarrows M^+ + OH^-$$

e sua constante de dissociação pode ser expressa por:

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} \tag{VI}$$

Considerações análogas permitem-nos expressar a concentração total da base, c, e a concentração do sal, c, por:

$$c_b \approx [MOH] \tag{VII}$$

e

$$c_s \approx [M^+] \tag{VIII}$$

Finalmente, sabemos o valor do produto iônico da água (K_w) em qualquer solução aquosa (cf. Seção **I.18**):

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \tag{IX}$$

Combinando as equações (VI), (VII), (VIII) e (IX), podemos expressar a concentração hidrogeniônica de um tal tampão por:

$$[H^+] = \frac{K_w}{K_b} \times \frac{c_s}{c_b} \tag{X}$$

ou o pH como:

$$pH = 14 - pK_b - \log \frac{c_s}{c_b} \tag{XI}$$

onde $14 = -\log K_w = pK_w$.

Exemplo 12. Calcule a concentração hidrogeniônica e o pH de uma solução preparada com volumes iguais de ácido acético 0,1M e acetato de sódio 0,2M.

Usemos a equação (IV):

$$[H^+] = K_a \frac{c_a}{c_s}$$

Da Tabela I.6, $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$, $c_a = 0,05$ mol ℓ^{-1} e $c_s = 0,1$ mol ℓ^{-1} (observe que ambas as concentrações originais se reduziram à metade, quando as soluções foram misturadas). Assim:

$$[H^+] = 1,75 \times 10^{-5} \times \frac{0,05}{0,1} = 8,75 \times 10^{-6}$$

$$\text{e} \quad pH = -\log(8,75 \times 10^{-6}) = -(0,94-6) = 5,04.$$

Exemplo 13. Queremos preparar 100 ml de um tampão com $p\text{H} = 10$. Temos 50 ml de uma solução de amônia 0,4M. Qual a quantidade de cloreto de amônio que deve ser adicionada e dissolvida antes de diluir a solução para 100 ml?

Usemos a equação (XI):

$$pH = 14 - pK_b - \log \frac{c_s}{v_b}$$

onde $p\text{H} = 10$, $pK_b = 4,77$ (da Tabela I.6) e $c_b = 0,2$ (considerando que os 50 ml da solução 0,4M são diluídos para 100 ml, modificando a concentração para 0,2M). Inserindo estes valores e efetuando a reação, temos:

$$\log c_s = 14 - 4,77 + \log 0,4 - 10 = -1,17$$

$$c_s = \text{antilog}\ (-1,17) = \text{antilog}\ (0,83-2) = 6,76 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Sendo 53,49 a massa molecular relativa do NH_4Cl, necessitamos de $6,76 \times 10^{-2} \times 53,49 = 3,59$ g deste sal para um litro de solução. Para 100 ml, será necessária a décima parte, ou seja, 0,359 g.

Existem vários sistemas tampão que podem ser facilmente preparados para uso em laboratórios. Vejamos a composição de alguns, atuando numa faixa de pH de 1,5 a 11,0 conforme a Tabela I.9.

Tabela I.9 Composição de soluções-tampão

A. Soluções-tampão padrão. Os seguintes padrões são apropriados para a calibração de medidores de pH e para outras finalidades que exijam precisão de resultados.

Solução	pH a		
	12°C	25°C	38°C
0,1M $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2H_2O$	—	1,48	1,50
0,1M HCl + 0,09M KCl	—	2,07	2,08
Solução saturada de hidrogenotartarato de potássio, $KHC_4H_4O_6$	—	3,57	—
0,05M hidrogenoftalato de potássio, $KHC_8H_4O_4$	4,000 (15°C)	4,005	4,015
0,1M CH_3COOH + 0,1M CH_3COONa	4,65	4,64	4,65
0,025M KH_2PO_4 + 0,025M $Na_2HPO_4 . 12H_2O$	—	6,85	6,84
0,05M $Na_2B_4O_7 . 12H_2O$	—	9,18	9,07

Soluções de *p*H conhecido para determinações colorimétricas são preparadas pela mistura apropriada de determinadas soluções padrão. As composições destas soluções-tampão típicas são fornecidas no quadro abaixo.

B. Soluções de *p*H entre 1,40 e 2,20 a 25°C (German e Vogel, 1937)

X ml de ácido *p*-toluenossulfônico monoidratado 0,1M (19,012 g ℓ^{-1}) e *Y* ml de *p*-toluenossulfonato de sódio 0,1M (19,406 g ℓ^{-1}), diluídos para 100,0 ml.

X (ml)	*Y* (ml)	*p*H	*X* (ml)	*Y* (ml)	*p*H
48,9	1,1	1,40	13,2	36,8	1,90
37,2	12,8	1,50	10,0	40,0	2,00
27,4	22,6	1,60	7,6	42,4	2,10
19,0	31,0	1,70	4,4	45,6	2,20
16,6	33,4	1,80			

C. Soluções de *p*H entre 2,8 e 8,0 (McIlvaine, 1921)

Mistura de 20 ml de *X* ml de Na_2HPO_4 0,2M e *Y* ml de ácido cítrico 0,1M.

X (ml) Na_2HPO_4	*Y* (ml) **Ácido cítrico**	*p*H	*X* (ml) Na_2HPO_4	*Y* (ml) **Ácido cítrico**	*p*H
0,40	19,60	2,2	10,72	9,28	5,2
1,24	18,76	2,4	11,15	8,85	5,4
2,18	17,82	2,6	11,60	8,40	5,6
3,17	16,83	2,8	12,09	7,91	5,8
4,11	15,89	3,0	12,63	7,37	6,0
4,94	15,06	3,2	13,22	6,78	6,2
5,70	14,30	3,4	13,85	6,15	6,4
6,44	13,56	3,6	14,55	5,45	6,6
7,10	12,90	3,8	15,45	4,55	6,8
7,71	12,29	4,0	16,47	3,53	7,0
8,28	11,72	4,2	17,39	2,61	7,2
8,82	11,18	4,4	18,17	1,83	7,4
9,25	10,65	4,6	18,73	1,27	7,6
9,86	10,14	4,8	19,15	0,85	7,8
10,30	9,70	5,0	19,45	0,55	8,0

D. Soluções de *p*H entre 2,2 e 10,0 (2,2 — 3,8), (4,0 — 6,2), (5,8 — 8,0), (7,8 — 10,0) a 20°C (Clark e Lubs, 1916)

A) *p*H (2,2−3,8). 50 ml de KH ftalato 0,2M + *P* ml de HCl 0,2M. Diluir para 200 ml.
B) *p*H (4,0−6,2). 50 ml de KH ftalato 0,2M + *Q* ml de NaOH 0,2M. Diluir para 200 ml.
C) *p*H (5,8−8,0). 50 ml de KH_2PO_4 0,2M + *R* ml de NaOH 0,2M. Diluir para 200 ml.
D) *p*H (7,8−10,0). 50 ml de H_3BO_3 0,2M e KCl * 0,2M + *S* ml de NaOH 0,2M. Diluir para 200 ml.

* Esta solução contém 12,369 g de H_3BO_2 e 14,911 g de KCl por litro.

A		B		C		D	
P (ml) HCl	*p*H	*Q* (ml) NaOH	*p*H	*R* (ml) NaOH	*p*H	*S* (ml) NaOH	*p*H
46,60	2,2	0,40	4,0	3,66	5,8	2,65	7,8
39,60	2,4	3,65	4,2	5,64	6,0	4,00	8,0
33,00	2,6	7,35	4,4	8,55	6,2	5,90	8,2
26,50	2,8	12,00	4,6	12,60	6,4	8,55	8,4
20,40	3,0	17,50	4,8	17,74	6,6	12,00	8,6
14,80	3,2	23,65	5,0	23,60	6,8	16,40	8,8
9,65	3,4	29,75	5,2	29,54	7,0	21,40	9,0
6,00	3,6	35,25	5,4	34,90	7,2	26,70	9,2
2,65	3,8	39,70	5,6	39,34	7,4	32,00	9,4
—	—	43,10	5,8	42,74	7,6	36,85	9,6
—	—	45,40	6,0	45,17	7,8	40,80	9,8
—	—	47,00	6,2	46,85	8,0	43,90	10,0

E. Soluções de *p*H entre 2,6 e 12,0 a 18°C — Mistura tampão universal (Johnson e Lindsey, 1939). Uma mistura de 6,008 g de ácido cítrico R.A. (reagente analítico), 3,893 g de dihidrogenofosfato de potássio R.A., 1,769 g de ácido bórico R.A. e 5,266 g de ácido dietilbarbitúrico puro é dissolvida em 1 litro de água. Os valores do *p*H de misturas de 100 ml desta solução com diversos volumes (X) de solução de hidróxido de sódio 0,2M (isento de carbonatos) são tabulados a seguir.

*p*H	*X* (ml)	*p*H	*X* (ml)	*p*H	*X* (ml)
2,6	2,0	5,8	36,5	9,0	72,7
2,8	4,3	6,0	38,9	9,2	74,0
3,0	6,4	6,2	41,2	9,4	74,9
3,2	8,3	6,4	43,5	9,6	77,6
3,4	10,1	6,6	46,0	9,8	79,3
3,6	11,8	6,8	48,3	10,0	80,8
3,8	13,7	7,0	50,6	10,2	82,0
4,0	15,5	7,2	52,9	10,4	82,9
4,2	17,6	7,4	55,8	10,6	83,9
4,4	19,9	7,6	58,6	10,8	84,9
4,6	22,4	7,8	61,7	11,0	86,0
4,8	24,8	8,0	63,7	11,2	87,7
5,0	27,1	8,2	65,6	11,4	89,7
5,2	29,5	8,4	67,5	11,6	92,0
5,4	31,8	8,6	69,3	11,8	95,0
5,6	34,2	8,8	71,0	12,0	99,6

I.22 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO *p*H. Em alguns casos, pode ser importante determinar experimentalmente o *p*H de uma solução. De acordo com a precisão requerida e o instrumental disponível, podemos escolher a técnica apropriada. Apresentaremos agora algumas dessas técnicas.

A. Indicadores e papéis indicadores. O indicador é uma substância que varia de cor conforme a concentração hidrogeniônica. Normalmente, é um ácido orgânico fraco ou uma base fraca em solução muito diluída. O indicador, ácido ou base, não dissociado apresenta uma cor diferente do pro-

Tabela I.10 Mudanças na cor e faixa de *p*H de alguns indicadores

Indicador	Denominação química	Cor em sol. ácida	Cor em sol. alcalina	Intervalo de *p*H
Azul brilhante de cresil (ácido)	Amino-dietilamino-metil cloreto de difenazona	Vermelha alaranjada	Azul	0,0 – 1,0
α-Naftolbenzeína (ácido)	—	Incolor	Amarela	0,0 – 0,8
Violeta de metila	Pentametil *p*-rosanilina-clorídrico	Amarela	Azul-verde	0,0 – 1,8
Vermelho de cresol (ácido)	*o*-Cresol-sulfonaftaleína	Vermelha	Amarela	1,2 – 2,8
Azul de timol (ácido)	Timol-sulfonaftaleína	Vermelha	Amarela	1,2 – 2,8
Púrpura de metacresol	*m*-Cresol-sulfonaftaleína	Vermelha	Amarela	1,2 – 2,8
Azul de bromofenol	Tetrabromofenol-sulfonaftaleína	Amarela	Azul	2,8 – 4,6
Alaranjado de metila	Dimetilamino-azo-benzeno-sulfonato de sódio	Vermelha	Amarela	3,1 – 4,4
Vermelho do congo	Difenil-bis-azo-α-naftilamina-4-ácido sufônico	Violeta	Vermelha	3,0 – 5,0
Verde de bromocresol	Tetrabromo-*m*-cresol-sulfonaftaleína	Amarela	Azul	3,8 – 5,4
Vermelho de metila	*o*-Carboxibenzeno-azo-dimetilanilina	Vermelha	Amarela	4,2 – 6,3
Vermelho de clorofenol	Diclorofenol-sulfonaftaleína	Amarela	Vermelha	4,8 – 6,4
Azolitmina (tornassol)	—	Vermelha	Azul	5,0 – 8,0
Azul de bromotimol	Dibromotimol-sulfonaftaleína	Amarela	Azul	6,0 – 7,6
Púrpura de difenol	*o*-Hidroxidifenil-sulfonaftaleína	Amarela	Violeta	7,0 – 8,6
Vermelho de cresol (base)	*o*-Cresol-sulfonaftaleína	Amarela	Vermelha	7,2 – 8,8
α-Naftolftaleína	α-Naftolftaleína	Amarela	Azul	7,3 – 8,7
Azul de timol (base)	Timol-sulfonaftaleína	Amarela	Azul	8,0 – 9,6
α-Naftolbenzeína (base)	—	Amarela	Azul-verde	8,2 – 10,0
Fenolftaleína	—	Incolor	Vermelha	8,3 – 10,0
Timolftaleína	—	Incolor	Azul	9,3 – 10,5
Azul brilhante de cresil (base)	(veja acima)	Azul	Amarela	10,8 – 12,0

duto dissociado. No caso de um indicador ácido (HInd), a dissociação ocorre de acordo com o equilíbrio:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

A cor do aníon indicador (Ind^-) é diferente daquela do ácido indicador. Se a solução na qual o indicador é adicionado for ácida, isto é, se contiver grande quantidade de íons hidrogênio, o equilíbrio da equação será desviado para a esquerda, tornando visível a cor do ácido indicador não dissociado. Se, no entanto, a solução tornar-se alcalina, ou seja, os íons hidrogênio forem removidos, o equilíbrio deslocar-se-á para a formação do aníon indicador, mudando a coloração da solução. A mudança de coloração ocorre numa estreita, porém, bem definida faixa de *p*H. A Tabela I.10 apresenta as mudanças de coloração dos indicadores em função das faixas de *p*H em que elas ocorrem. Se possuirmos um conjunto dessas soluções indicadoras, poderemos facilmente determinar o *p*H de uma solução. Numa pequena tira de papel de filtro ou numa placa de toque, coloque 1 gota do indicador, 1 gota da solução de teste e observe a cor. Se, por exemplo, nessas circunstâncias, observarmos que o azul de timol apresenta uma coloração amarela (alcalina), enquanto o alaranjado de metila se apresenta vermelho (ácido), podemos afirmar que o *p*H da solução está entre 2,8 e 3,1.

Alguns dos indicadores relacionados na Tabela I.10 podem ser misturados para formar o denominado "indicador universal", capaz de indicar, num só teste, o *p*H aproximado de uma solução. Tal indicador universal pode ser preparado, segundo Bogen, dissolvendo 0,2 g de fenolftaleína, 0,4 g de vermelho de metila, 0,6 g de dimetilazobenzeno, 0,8 g de azul de bromotimol e 1 g de azul de timol em um litro de etanol absoluto. A solução deve ser neutralizada, adicionando-se uma solução diluída de hidróxido de sódio gota a gota, até atingir uma coloração amarela pura. Esse indicador universal apresenta diferentes colorações em função do *p*H da solução, conforme o quadro a seguir:

*p*H	2	4	6	8	10	12
Cor	Vermelha	Laranja	Amarela	Verde	Azul	Púrpura

Pequenas tiras de papel de filtro devem ser impregnadas com essa solução e secas. Tais tiras de papel indicador podem ser guardadas por bastante tempo. Para fazer o teste, deve-se mergulhar uma tira desse papel na solução e observar sua coloração.

Empresas fabricantes e distribuidoras de produtos químicos comercializam papéis com ampla faixa de medição de *p*H. A composição da mistura do indicador geralmente não é revelada, mas um cartão multicolorido (*p*H--cor) acompanha o livreto das tiras. Comparando a cor da tira, após imersão na solução, com as cores exibidas no cartão colorido, determina-se facilmente o *p*H aproximado. Com uma única tira podemos determinar o *p*H aproximado de uma solução, numa escala de 1 a 11, com precisão de 0,5 a 1,0 unidades de *p*H. Algumas firmas comercializam papéis para determinação de *p*H, com uma precisão de 0,1 a 0,2 de *p*H. Os papéis específicos (maior precisão) devem ser pré-selecionados após um teste prévio com papel de faixa ampla.

Por outro lado, às vezes, somente queremos determinar se uma solução é ácida ou alcalina. Neste caso, deve-se usar o papel de tornassol. Em soluções ácidas, o tornassol apresenta-se vermelho, enquanto em solução alcalina, torna-se azul. A mudança de coloração ocorre num *p*H em torno de 7.

B. Determinação colorimétrica do *p*H. O princípio delineado na Seção **I.22,A** pode tornar-se mais preciso, usando quantidades conhecidas de tampão e soluções indicadoras e comparando a cor formada nas soluções de teste com uma série de padrões de referência, operando em condições idênticas. Inicialmente, determina-se o *p*H aproximado da solução de teste por um dos métodos descritos na Seção **I.22,A**. A seguir, prepara-se uma série de soluções-tampão (cf. Seção **I.21**, Tabela I.9), diferindo em cerca de 0,2 de *p*H e cobrindo toda a gama de valores aproximados. Volumes iguais, digamos 5 ou 10 ml, das soluções-tampão são colocados em tubos de ensaio de vidro incolor, com as mesmas dimensões aproximadas e, em cada tubo, adiciona-se a mesma quantidade do indicador apropriado para aquela faixa de *p*H. Obtém-se, assim, uma série de cores diferentes correspondendo aos diferentes *p*H. Toma-se, da solução de teste, um volume igual ao das soluções-tampão e adiciona-se quantidade idêntica de indicador, e a cor resultante é então comparada com aquelas obtidas nos padrões de referência individuais. Quando obtivermos uma coincidência perfeita (ou quase perfeita) entre a solução

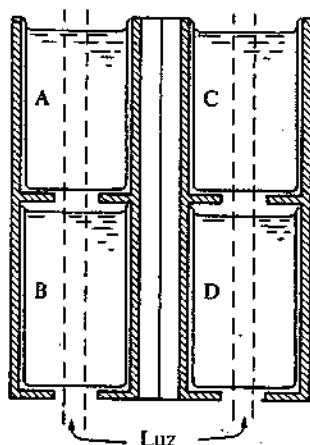



Fig. I.7

de teste e a correspondente solução-tampão, as duas apresentam o mesmo *p*H ± 0,2 unidades. Para comparação das cores, os tubos com as soluções-tampão devem ser colocados num suporte em ordem crescente de *p*H. A solução de teste é então movida de orifício em orifício até encontrar a cor de melhor coincidência. Estojos especiais com fundo branco e padrões para comparação são encontrados no comércio (por exemplo, os da The British Drug Houses Ltd.). Os padrões comerciais preparados a partir de soluções-tampão não são permanentes, devendo ser verificados em intervalos de alguns meses.

O método de simples comparação descrito anteriormente não pode ser utilizado para soluções que apresentem turbidez ou alguma coloração. A interferência provocada por alguma substância colorida pode ser eliminada de um modo simples, utilizando-se o aparelho inventado por H. Walpole (1916) e apresentado na Fig. I.7. A, B, C e D são cubetas de vidro com fundo chato, alojadas num estojo cujo interior é pintado de preto fosco. A contém a solução a ser testada com o indicador, B contém um volume igual de água, C contém a solução de *p*H conhecido com o indicador e D contém o mesmo volume de solução a ser testada, conforme foi feito em A, porém sem o indicador. Observando de cima, através dos dois pares de tubos, há uma compensação de cor. No momento de efetuar uma medição, apenas o tubo C precisa ser substituído por outro padrão que permita melhor coincidência.

O preparo de padrões de referência para esse teste é uma tarefa monótona podendo consumir um tempo considerável. Pode-se ganhar tempo, utilizando-se o *método de padrões coloridos permanentes*, que requer equipamento especial, o *comparador*. O comparador Lovibond [1] (Fig. I.8) utiliza nove padrões de vidro colorido permanente, engastados num disco giratório. O aparelho apresenta pequenos compartimentos que recebem pequenos tubos de ensaio ou cubetas retangulares de vidro. Há também um *écran* de vidro

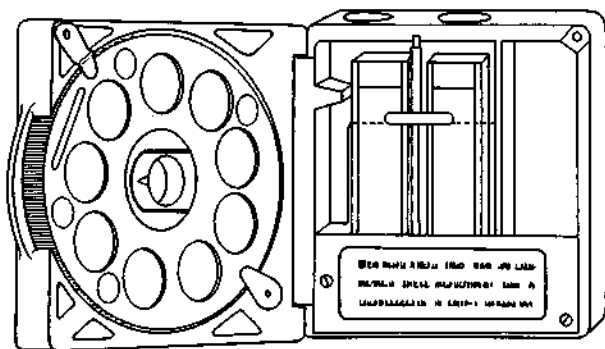



Fig. I.8

opalescente contra o qual as cores são comparadas. O disco pode girar no comparador, obrigandb cada padrão colorido, ao chegar a sua vez, a passar em frente de um orifício através do qual a solução na cubeta (ou cubetas) pode ser observada. À medida que o disco gira, o *p*H do padrão colorido, visível pelo orifício, aparece num encaixe especial. O comparador Lovibond utiliza indicadores B.D.H. São encontrados os seguintes discos coloridos: vermelho de cresol (faixa ácida e alcalina), azul de timol (faixa ácida e alcalina), azul de bromofenol, azul de bromocresol, verde de bromocresol, vermelho de metila, vermelho de clorofenol, púrpura de bromocresol, azul de bromotimol, vermelho de fenol, púrpura de difenol, vermelho de cresol,

1. Fabricado pela Tintometer Ltd., Milford, Salisbury, Inglaterra. Um aparelho semelhante é comercializado pela Hellige Inc., de Long Island City, N.I., E.U.A., que utiliza indicadores Merck (E.U.A.). Os discos de vidro para os dois instrumentos não são intercambiáveis.

azul de timol e o indicador universal B.D.H. As faixas de *p*H destes indicadores estão relacionadas na Tabela I.10.

Determina-se inicialmente o *p*H aproximado da solução com um indicador universal ou de *faixa ampla,* ou ainda com um papel indicador (Seção **I.22,A**), e então seleciona-se o disco apropriado, introduzindo-o no comparador. Coloca-se uma quantidade (no comparador Lovibond — 10 ml) da solução de teste no tubo ou célula de vidro, adiciona-se o indicador (normalmente 0,5 ml) e equipara-se a cor à do disco de vidro. Está prevista no aparelho, para a aplicação da técnica de Walpole, a inserção de um "extra" que contém a solução. Afirma-se que resultados de precisão igual a 0,2 de *p*H podem ser conseguidos.

C. Determinação potenciométrica do *p*H. [1] O método mais avançado e preciso para a determinação do *p*H é fundamentado na medição da força eletromotriz (f.e.m.) de uma célula eletroquímica, que contém uma solução de *p*H desconhecido como eletrólito, e dois elétrodos. Os elétrodos são conectados aos terminais de um voltímetro eletrônico, a maioria das vezes denominado, simplesmente, medidor de *p*H. Quando convenientemente calibrado com uma solução-tampão de *p*H conhecido, pode-se ler diretamente na escala do aparelho o *p*H da solução de teste.

A f.e.m. de uma célula eletroquímica pode ser definida como o valor absoluto da diferença de potenciais de elétrodo entre os dois elétrodos. [2] Os dois elétrodos utilizados na construção da célula eletroquímica têm funções diferentes na medição e devem ser escolhidos cuidadosamente. Um dos elétrodos, denominado *elétrodo indicador,* adquire um potencial que depende do *p*H da solução. Na prática, o elétrodo de vidro é utilizado como elétrodo indicador. O segundo elétrodo, por sua vez, deve ter um potencial constante independente do *p*H da solução, com o qual, portanto, o potencial do elétrodo indicador pode ser comparado em várias soluções; daí este segundo elétrodo ser denominado *elétrodo de referência.* Na medição do *p*H, o elétrodo de calomelano (saturado) é utilizado como elétrodo indicador.

A medição da f.e.m. de uma célula pode ser expressa por:

$$\text{f.e.m.} = |E_{vd} - E_{cal}|$$

E_{cal} é o potencial de elétrodo do elétrodo de calomelano, o qual é constante.

$$E_{cal} = \text{constante}$$

O potencial do elétrodo de calomelano saturado é + 0,246 V a 25°C (medido contra um elétrodo padrão de hidrogênio). E_{vd}, o potencial do elétrodo de vidro, por sua vez, depende do *p*H da solução. Para a região de *p*H 2—11 (onde a precisão da determinação é muito importante), a dependência do *p*H do potencial do elétrodo de vidro pode ser expressa por:

$$E_{vd} = E^0_{vd} - 0{,}059\ pH$$

1. Para compreensão integral desta seção, torna-se necessário o conhecimento dos potenciais de elétrodo, que serão explanados mais adiante na Seção I.39. O tratamento aqui é dar os fatos e fornecer a informação necessária para uma medição exata do *p*H.

2. Para uma explanação minuciosa das células eletroquímicas, deve-se consultar um compêndio de físico-química (Moore, *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 379 s.).

onde E^0_{vd} é o potencial padrão do elétrodo de vidro. Esse valor varia para cada exemplar de instrumento, e também depende do estado de conservação e do pré-tratamento do elétrodo. Dentro de um conjunto de medições, isso pode ser considerado constante. Se empregarmos o processo habitual de calibração, descrito abaixo, não será necessário medir o potencial padrão e deduzir o potencial do elétrodo de calomelano, visto que o *p*H pode ser lido diretamente no medidor de *p*H.

O *elétrodo de vidro* (Fig. I.9) contém um pequeno bulbo de vidro sensível ao *p*H, fundido a um tubo de vidro comum. O vidro sensível ao *p*H é fabricado de acordo com várias especificações. As composições mais importantes para esses elétrodos de vidro estão relacionadas na Tabela I.11.

Tabela I.11 Composição dos vidros usados na fabricação de elétrodos de vidro *

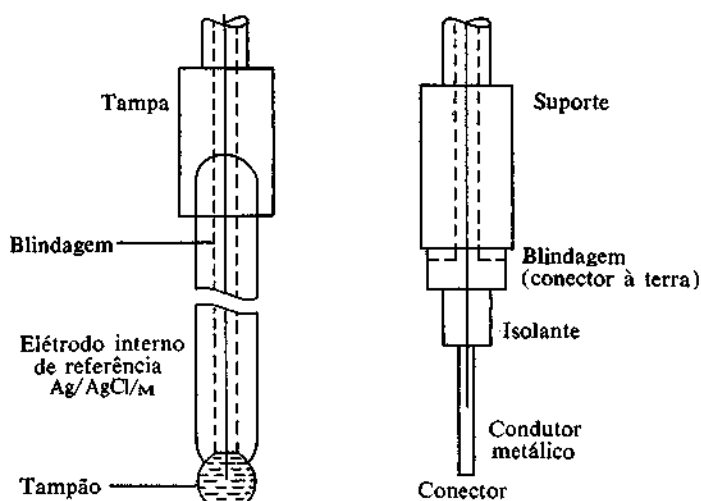



Fig. I.9

	Li_2O	Na_2O	Cs_2O	CaO	BaO	La_2O_3	SiO_2
Vidro Dole	—	21,4	—	6,4	—	—	72,2
Vidro Perley	28	—	3	—	—	4	65
Vidro lítio-bário	24	—	—	—	8	—	68

* B. Csákváry, Z. Boksay e G. Bouquet: *Anal. Chim. Acta*, **56** (1971) p. 279.

Enche-se o bulbo com uma solução ácida ou com um tampão ácido, que é conectado ao circuito por um fio de platina. Normalmente, há um elétrodo de referência interno (elétrodo prata—cloreto de prata) no circuito, localizado entre o bulbo e o topo do tubo de vidro. Esse elétrodo de referência interno é ligado em série com o fio condutor ao eletrólito no bulbo e é conectado à entrada do medidor de *p*H. A função do elétrodo de referência interno é proteger o elétrodo de vidro de uma sobrecarga elétrica acidental. Ele é

não-polarizável e, como o elétrodo de calomelano, apresenta um potencial constante. O próprio bulbo de vidro é feito de vidro muito fino e é, portanto, muito delicado; deve ser manuseado com muito cuidado. A operação adequada do elétrodo de vidro requer que o vidro de elétrodo seja mantido úmido, em estado "intumescido", constantemente embebido em água ou em ácido diluído; se o elétrodo de vidro secar, não apresentará mais resultados reproduzíveis no medidor de *p*H (nestes casos, deve-se deixar o elétrodo mergulhado em ácido clorídrico 0,1M por 1 a 2 dias, quando geralmente sua resposta retorna). Se bem que o vidro "intumescido" do elétrodo seja capaz de atuar como condutor, ele representa uma elevada resistência no circuito. A resistência do elétrodo de vidro se situa comumente entre 10^8 a 10^9 Ω, o que significa que a corrente no circuito é extremamente baixa (a corrente também deve ser baixa com elétrodos de baixa resistência, a fim de evitar a polarização). O cabo que sai do elétrodo de vidro é, por conseguinte, blindado, sendo que o sinal elétrico passa através do fio interno, enquanto o cabo blindado é conectado, na maioria dos casos, juntamente com a entrada do elétrodo de calomelano, ao corpo do instrumento e ao aterramento do mesmo. Como foi dito anteriormente, o elétrodo de vidro é apropriado para a medição precisa do *p*H numa faixa de 2 a 11. Abaixo desse *p*H (altas concentrações hidrogeniônicas), superpõe-se um assim chamado potencial de difusão, bastante elevado, à força eletromotriz medida. Isso varia consideravelmente com a própria concentração hidrogeniônica, e, portanto, não se podem obter resultados confiáveis, mesmo após a mais cuidadosa calibração. A valores de *p*H acima de 11, aparece o denominado "erro alcalino" do elétrodo de vidro, tornando não-linear a resposta ao *p*H. Acima de *p*H 2 e abaixo de *p*H 11, o elétrodo de vidro é confiável. Como norma, cada medição deveria ser precedida por uma calibração com uma solução-tampão de *p*H o mais próximo possível ao da solução a ser testada.

O bulbo de um elétrodo de vidro novo apresenta-se, às vezes, revestido por um filme de cera como proteção. Este filme deverá ser removido por imersão do elétrodo num solvente orgânico (conforme especificado na folha de instrução), após o que é mergulhado em ácido clorídrico diluído, por alguns dias. Quando fora de uso, o elétrodo deve ser conservado em água destilada ou em ácido clorídrico diluído.

O *elétrodo de calomelano* é basicamente um elétrodo de mercúrio, cujo potencial de elétrodo depende, de modo exclusivo, da concentração dos íons mercúrio (I), (Hg_2^{2+}), na solução com a qual está em contato. A concentração de íons mercúrio (I) é mantida constante (posto que baixa) pela adição de cloreto de mercúrio (I) precipitado (Hg_2Cl_2 — calomelano) à solução e pela utilização de grande quantidade de cloreto de potássio. Uma solução saturada de cloreto de potássio é empregada no elétrodo de calomelano saturado; a saturação é conservada, mantendo-se sempre na solução cristais não dissolvidos de cloreto de potássio. A uma temperatura constante, a concentração de íons cloreto é constante, o que significa que a concentração de íons mercúrio (I) permanece constante (cf. Seção **I.26**) e, assim, o potencial de elétrodo também permanece constante. Enquanto ambos, calomelano e cloreto de potássio, estiverem presentes em estado sólido, essa concentração de íons mercúrio (I) permanecerá constante, mesmo que uma corrente considerável atravesse o elétrodo. Este elétrodo é, portanto, não-polarizável. O potencial

do elétrodo de calomelano saturado, a 25°C, medido contra o elétrodo padrão de hidrogênio é + 0,246 V.

Um elétrodo de calomelano simplificado, próprio para trabalhos elementares, é reproduzido na Fig. I.10. Pode ser construído com um simples vidro de reagente provido de uma rolha de borracha com dois orifícios. Adapta-se um tubo de vidro em um dos orifícios, com um fio de platina que o percorre, fixado no fundo por fusão e que estabelece contato direto com o mercúrio

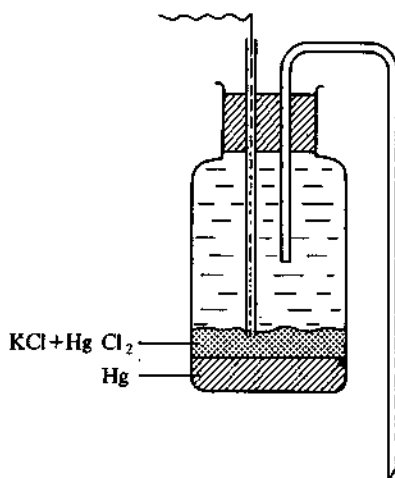



Fig. I.10

no fundo do recipiente-elétrodo. O fio de platina é, então, conectado ao circuito. O mercúrio deve ser da mais pura qualidade disponível, tridestilado. Sobre o mercúrio deve ser depositada uma camada de calomelano recém-precipitado e cuidadosamente lavado. A lavagem pode ser feita agitando o precipitado com água destilada e deixando decantar; repete-se a operação de 8 a 10 vezes. Adiciona-se uma quantidade generosa de cloreto de potássio sólido, grau analítico, e completa-se o volume do recipiente com solução de cloreto de potássio. Então um pequeno tubo, dobrado em forma de U (Fig. I.10), deve ser carregado com uma solução quente de cloreto de potássio concentrado, à qual se tenha acrescentado 0,5 g de ágar-ágar para 100 ml da solução. Por resfriamento, a solução solidifica-se no tubo, mas permanece condutora, possibilitando assim um contato elétrico entre o elétrodo e a solução de teste. Por resfriamento, o nível da solução diminui devido à contração, sendo necessário, portanto, refazer o seu nível ou cortar o vidro nas extremidades vazias. Esta ponte salina deve, então, ser introduzida no segundo orifício da rolha de borracha. O elétrodo está, assim, pronto para operação. O fio de conexão do elétrodo ao medidor de *p*H não necessita ser blindado. A extremidade da ponte salina deverá ser imersa, quando fora de uso, numa solução concentrada de cloreto de potássio.

O *medidor de p*H é um voltímetro eletrônico com uma elevada resistência de entrada (esta resistência de entrada num bom medidor de *p*H está na faixa de 10^{12}—10^{13} Ω). Instrumentos, tanto de válvulas como transistorizados, estão sendo empregados. Geralmente, operam a partir da rede

geral de energia e possuem seu próprio circuito de força com retificador. Instrumentos mais baratos contêm um amplificador diferencial, sendo o sinal de entrada de corrente contínua amplificado diretamente no instrumento. Instrumentos mais dispendiosos convertem o sinal de corrente contínua, vindo da célula de medição, num sinal de corrente alternada, que é então amplificado, o componente de corrente contínua filtrado, e finalmente o sinal amplificado é retificado. Em ambos os instrumentos, o sinal amplificado é mostrado num painel calibrado em unidades de *p*H (e, na maioria dos casos, também em milivolts). Também é conhecido um terceiro tipo de medidor de *p*H eletrônico; neste, o sinal elétrico oriundo da célula é compensado, girando-se o botão do potenciômetro até que o galvanômetro indique uma deflexão zero. Em virtude das baixas correntes que circulam na célula, tais instrumentos necessitam também de um amplificador entre o galvanômetro e o circuito potenciométrico. Em tais instrumentos, o *p*H é lido a partir da posição do botão do potenciômetro.

Quando em operação, devemos primeiramente ligar o aparelho e aguardar o tempo necessário, de alguns minutos a meia hora, até entrar em equilíbrio térmico e elétrico. Então (mas não sempre), o botão de zero deve ser ajustado até que o instrumento indique a deflexão dada no manual de instruções (geralmente de 0 a 7 na escala de *p*H). O seletor de temperatura deve ser posicionado na temperatura ambiente. Escolhe-se, então, um tampão com *p*H o mais próximo possível daquele esperado na solução de teste. Os elétrodos de vidro e de calomelano são imersos no tampão e os elétrodos conectados aos terminais de entrada corretos. Geralmente, o terminal de entrada do elétrodo de vidro tem um feitio especial para acomodar um pino com um cabo blindado e é marcado "vidro" ou "indicador". O terminal de entrada do elétrodo de calomelano é, em geral, um soquete, tipo banana, marcado "referência" ou "calomelano". (Em qualquer caso, deve-se seguir o manual de instruções ou consultar um profissional experiente.) O interruptor do "seletor de faixa" deve ser conduzido da posição zero (ou *stand by*) até o registro que incorpora a faixa do *p*H do tampão, e o botão do "ajuste do tampão" operado até que o medidor gire a uma posição da escala de *p*H, idêntica à do *p*H da solução-tampão. O interruptor do "seletor" é, então, levado à posição zero, os elétrodos são retirados do tampão, enxaguados cuidadosamente com água destilada e imersos na solução de teste. O "seletor" é conduzido à posição anterior e faz-se a leitura do *p*H da solução na escala.

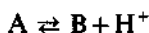
Com medidores de *p*H baseados no princípio da compensação, as operações são semelhantes às descritas acima, mas o botão do potenciômetro (com a escala de *p*H) é colocado numa posição correspondendo ao *p*H do tampão e o galvanômetro é colocado na posição "zero" pelo botão de "ajuste do tampão". Quando for medir a solução de teste, o galvanômetro é zerado pelo botão do potenciômetro e o *p*H da solução é lido na escala.

Terminada a medição, o "seletor" deve ser levado à posição "zero" e os elétrodos enxaguados com água destilada e guardados. O elétrodo de vidro deve ser mantido em água ou ácido clorídrico diluído, enquanto a ponte salina do elétrodo de calomelano deve ficar mergulhada em cloreto de potássio concentrado. Ao término do dia, o medidor de *p*H é desligado; por outro lado, mantê-lo ligado é preferível a ligá-lo e desligá-lo freqüentemente.

D. TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY DOS ÁCIDOS E BASES

I.23 DEFINIÇÃO DE ÁCIDOS E BASES. Os conceitos clássicos de ácidos e bases apresentados nas Seções **I.15-I.22** são suficientes para explicar a maioria das reações ácido-base encontradas na análise qualitativa inorgânica, conduzidas em soluções aquosas. Não obstante, essa teoria apresenta limitações, que se tornam evidentes quando se deve interpretar reações ácido-base em soluções não aquosas. Na teoria clássica ácido-base, dois íons, o íon hidrogênio (o próton) e o íon hidroxila, exercem funções preponderantes. Foi, no entanto, assinalado que, enquanto o próton realmente apresenta propriedades excepcionais às quais pode ser atribuída a função ácido-base, os íons hidroxila não possuem qualidades especiais que os credenciem a desempenhar uma função específica nessas reações. Tal aspecto pode ser ilustrado pelos seguintes fatos. Observou-se, por exemplo, que o ácido perclórico age como um ácido não só em meio aquoso, como também em ácido acético glacial ou amônia líquida como solventes. O mesmo acontece com o ácido clorídrico. É, portanto, razoável supor que o próton (o único íon comum presente em ambos os ácidos) é o responsável por seu caráter ácido. O hidróxido de sódio, embora aja como base forte em água, não apresenta as características especiais de uma base em outros solventes (se bem que reaja prontamente com ácido acético glacial). Em ácido acético glacial, por sua vez, o acetato de sódio evidencia propriedades de uma base verdadeira, enquanto a amida de sódio ($NaNH_2$) assume este papel em amônia líquida. Outros fatos experimentais indicam que, em ácido acético glacial, todos os acetatos solúveis e, em amônia líquida, todas as amidas solúveis possuem propriedades básicas. No entanto, nenhum dos três íons, hidróxila, acetato ou amida (NH_2^-), pode ser destacado como o único responsável por comportamento básico.

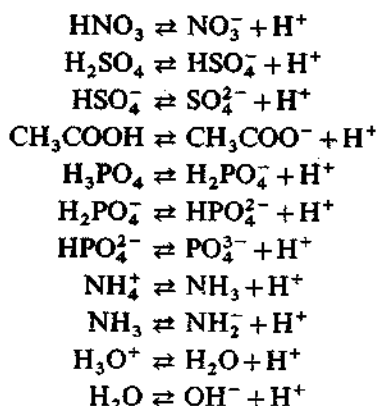
Tais considerações conduzem a uma definição mais genérica de ácidos e bases que foi proposta independentemente por J. N. Brönsted e T. M. Lowry, em 1923. Eles definiram *ácido* como uma substância (um estado iônico ou molecular) que libera prótons (H^+), e *base* como uma substância (molecular ou iônica) que recebe prótons. Denotando ácido por A e base por B, o equilíbrio ácido-base pode ser expresso por:

$$A \rightleftarrows B + H^+$$

Um sistema como esse, em equilíbrio, é denominado *sistema conjugado* (ou *correspondente*) *do ácido-base*. A e B são denominados par conjugado ácido-base. É importante considerar que o símbolo H^+ nesta definição representa o próton livre (íon hidrogênio não solvatado) e, conseqüentemente, a nova definição não está, de modo algum, ligada a qualquer tipo de solvente. A equação expressa um método hipotético para a definição de ácido e base — pode ser encarada como uma "meia reação" que somente ocorre se o próton, liberado pelo ácido, for aceito por uma outra base.

Exemplo de alguns sistemas ácido-base:

$$\text{Ácido} \rightleftarrows \text{Base} + H^+$$

$$HCl \rightleftarrows Cl^- + H^+$$

$$HNO_3 \rightleftarrows NO_3^- + H^+$$
$$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H^+$$
$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+$$
$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$
$$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$$
$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$
$$NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$$
$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$$
$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$

Desses exemplos, vê-se que, de acordo com a teoria de Brönsted-Lowry, os ácidos podem ser:

a) Moléculas não carregadas, conhecidas como ácidos na teoria clássica ácido-base, tais como: HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH, H_3PO_4 etc.

b) Aníons, como: HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} etc.

c) Catíons, como: NH_4^+, H_3O^+ etc.

De acordo com essa teoria, bases são substâncias capazes de receber prótons (e não, como na teoria clássica ácido-base, aquelas que produzem hidroxila ou qualquer outro íon). Incluem-se as seguintes:

a) Moléculas não carregadas, como: NH_3 e H_2O etc.

b) Aníons, como: Cl^-, NO_3^-, NH_2^-, OH^- etc.

É importante observar que certas substâncias (hidróxidos alcalinos) que são classificadas como bases fortes pela teoria clássica ácido-base, na realidade, não são constituídas por moléculas não carregadas, mas são invariavelmente de natureza iônica, mesmo em estado sólido. Assim, a fórmula NaOH não é lógica, sendo que as fórmulas Na^+, OH^- ou $Na^+ + OH^-$ melhor expressariam a composição do hidróxido de sódio. A natureza básica dessas bases fortes é devida aos íons OH^- que estão presentes em estado sólido ou em soluções aquosas.

Algumas substâncias (como HSO_4^-, $H_2PO_4^{2-}$, HPO_4^{2-}, NH_3, H_2O etc.) podem funcionar como ácidos ou como bases, dependendo das circunstâncias. Tais substâncias denominam-se eletrólitos *anfóteros* ou *anfólitos*.

Como já foi assinalado, a equação

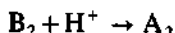
$$A \rightleftarrows B + H^+$$

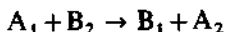
não representa uma reação que possa ocorrer independentemente; o próton livre, produto dessa dissociação, por causa de seu pequeno tamanho e do intenso campo elétrico que o circunda, possui grande afinidade com outras moléculas, especialmente aquelas com elétrons não compartilhados, e, portanto, não pode existir como tal em qualquer concentração apreciável em solução. O próton livre é, assim, aceito por uma base de um segundo sistema

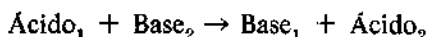
ácido-base. Desse modo, por exemplo, A_1 libera um próton, de acordo com a equação:

$$A_1 \rightarrow B_1 + H^+$$

Esse próton é capturado por B_2, formando um novo ácido, A_2:

$$B_2 + H^+ \rightarrow A_2$$

Como essas duas reações somente se processam simultaneamente (nunca isoladamente), torna-se mais indicado expressá-las numa única equação, como:

$$A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$$

Geralmente, podemos escrever uma reação ácido-base assim:

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightarrow \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

Essas equações representam a transferência de um próton de A_1 (ácido$_1$) para B_2 (base$_2$). Reações entre ácidos e bases são, portanto, denominadas *reações protolíticas*. Todas essas reações tendem a um equilíbrio, o qual, em alguns casos, pode ser quase totalmente deslocado em qualquer uma das duas direções. A direção final dessas reações depende da força relativa dos ácidos e bases envolvidos nestes sistemas.

Na teoria clássica ácido-base, tipos de reação ácido-base (como dissociação, neutralização e hidrólise) tiveram de ser postulados para interpretação de fatos experimentais. A grande vantagem da teoria de Brönsted-Lowry reside no fato de que todos esses tipos de reação podem ser considerados comumente como simples reações protolíticas. Outrossim, a teoria pode ser facilmente estendida às reações ácido-base em solventes não aquosos, onde a teoria clássica ácido-base é menos adaptável.

Alguns exemplos de reações protolíticas são relacionados abaixo:

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Ácido}_2 + \text{Base}_1$$

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \quad \text{(I)}$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^- \quad \text{(II)}$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad \text{(III)}$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad \text{(IV)}$$

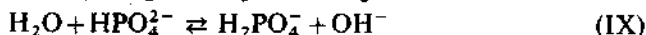
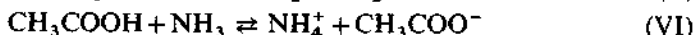
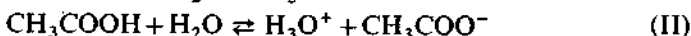
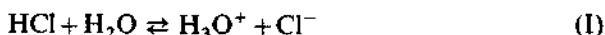
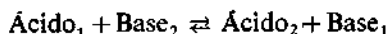
$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + H_2O \quad \text{(V)}$$

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + CH_3COO^- \quad \text{(VI)}$$

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + OH^- \quad \text{(VII)}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3 \quad \text{(VIII)}$$

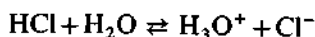
$$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^- \quad \text{(IX)}$$

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad \text{(X)}$$

As reações (I) a (IV) representam dissociações de ácidos. A reação (V) é a reação comum, denominada "neutralização", de ácidos fortes com bases fortes. A reação (VI) descreve a reação de neutralização entre o ácido acético e amônia, em ausência de água. As reações (VII a (IX) representam reações de hidrólise, e a reação (X), que é a mesma reação (V), porém, em sentido

oposto, expressa a "dissociação" (ou, mais propriamente, a *autoprotólise*) da água. Algumas dessas reações serão apresentadas com mais minúcias nos capítulos seguintes.

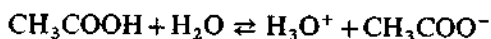
I.24 PROTÓLISE DOS ÁCIDOS. FORÇA DOS ÁCIDOS E BASES. É interessante observar o processo que ocorre quando um ácido é dissolvido num solvente, em primeiro lugar na água. De acordo com a teoria de Brönsted-Lowry, tal dissolução envolve uma reação protolítica, na qual o solvente (água) age como uma base. A fim de esclarecer esses processos, examinemos o que ocorre se um ácido forte (ácido clorídrico) e um ácido fraco (ácido acético) sofrerem protólise.

O cloreto de hidrogênio em forma gasosa ou de líquido puro não é condutor de eletricidade e, portanto, possui todas as propriedades de um composto covalente. Quando o gás é dissolvido em água, verifica-se que a solução resultante é excelente condutora de eletricidade e, portanto, contém uma alta concentração de íons. Evidentemente, a água, comportando-se como uma base, reage com o cloreto de hidrogênio, formando os íons hidrônio e cloreto:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Do ácido (HCl) e da base (H_2O) originais, formaram-se um novo ácido (H_3O^+) e uma nova base (Cl^-). Esse equilíbrio é completamente deslocado para a direita; todo o cloreto de hidrogênio é transformado em íons hidrônio. Conclusões semelhantes podem ser inferidas para outros ácidos fortes (como HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$); quando dissolvidos em água, sua protólise produz íons hidrônio. Dos ácidos (o ácido forte e H_3O^+) envolvidos numa reação protolítica, o ácido mais fraco é o íon hidrônio. A água como solvente tem assim uma ação de nivelamento sobre os ácidos fortes. O ácido forte é nivelado para a força dos íons hidrônio.

Quando o ácido acético é dissolvido em água, a solução resultante apresenta uma baixa condutividade, o que indica ser também relativamente baixa a concentração de íons.

A reação

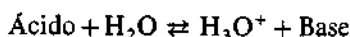
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

dirige-se apenas ligeiramente para a direita. Desta maneira, o ácido clorídrico é mais forte que o ácido acético, ou, o que e equivalente à primeira afirmativa, o íon acetato é uma base mais forte que o íon cloreto. A força de um ácido depende, pois, da rapidez com que o solvente pode receber os prótons em relação aos aníons do ácido. Um ácido, como o cloreto de hidrogênio, que libera rapidamente H^+ para o solvente, a fim de produzir uma solução com alta concentração de H_3O^+, é denominado *ácido forte*. Um ácido, como o ácido acético, que libera prótons com menos rapidez, proporcionando uma solução com baixa concentração de H_3O^+, é denominado *ácido fraco*. É evidente também que, se o ácido for forte, sua base conjugada deverá ser fraca e vice-versa; se o ácido for fraco, a base conjugada será forte, isto é, apresentará uma forte tendência a combinar-se com H^+.

A força dos ácidos pode ser medida e comparada pelo valor de sua constante de equilíbrio de protólise. Na protólise do ácido acético, a constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

sendo a expressão idêntica à da *constante de ionização*, definida e descrita na Seção **I.16**. As constantes de ionização dos ácidos estão relacionadas na Tabela **I.6**.

A protólise dos ácidos em água obedece à equação geral:

$$\text{Ácido} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \text{Base}$$

e a constante de protólise (ou constante de ionização) pode ser expressa em termos gerais como:

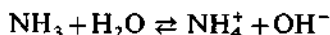
$$K_a = \frac{[H_3O^+][\text{Base}]}{[\text{Ácido}]}$$

Quanto maior a constante de ionização, mais forte o ácido, e conseqüentemente mais fraca a base. Portanto, o valor K_a indica, simultaneamente, a força da base; não há necessidade de definir separadamente uma constante de ionização da base.

As constantes de dissociação das bases, indicadas na Tabela I.6, relacionam-se com a constante de protólise do seu ácido conjugado através da equação:

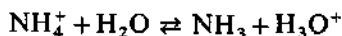
$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Essa expressão pode facilmente ser deduzida do caso da amônia. Do ponto de vista da teoria de Brönsted-Lowry, a dissociação do hidróxido de amônio seria, melhor falando, a reação da amônia com água. [1]

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

a constante K_b de dissociação da base para essa reação pode ser expressa por:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{(I)}$$

A protólise do íon amônio, por outro lado, pode ser descrita como:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

com a constante de protólise

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad \text{(II)}$$

A constante de ionização (ou constante de autoprotólise) da água é (cf. Seção **I.18**):

---

1. Essa afirmação não contradiz o fato da existência real do hidróxido de amônio; isso é provado, fora de qualquer dúvida, por várias medições físico-químicas. Cf. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry*, revista e editada por G. D. Parkes, 6.ª ed., Longman, 1967, pp. 434 s.

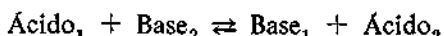
$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad \text{(III)}$$

Combinando-se estas três expressões (I), (II) e (III), a correlação

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

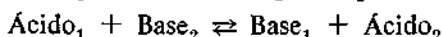
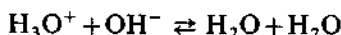
pode ser facilmente provada.

I.25 INTERPRETAÇÃO DE OUTRAS REAÇÕES ÁCIDO-BASE DE ACORDO COM A TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY. Como já foi exposto, a grande vantagem da teoria de Brönsted-Lowry reside no fato de que qualquer reação do tipo ácido-base pode ser interpretada pela simples reação esquemática:

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

Os seguintes exemplos elucidarão a matéria:

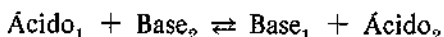
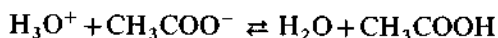
As *reações de neutralização* entre ácidos fortes e hidróxidos metálicos em solução aquosa são, de fato, reações entre o íon hidrônio e o íon hidróxido:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + H_2O$$

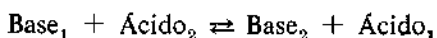
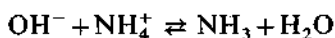
$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

As reações de neutralização podem se processar na ausência de água; em tais casos, o ácido não dissociado reage diretamente com os íons hidroxila, presentes na fase sólida. Tais reações apresentam pouca ou praticamente nenhuma importância em análise qualitativa.

As *reações de deslocamento*, como a reação de íons acetato com ácido forte, são facilmente compreendidas. O ácido mais forte (H_3O^+) reage com a base conjugada (CH_3COO^-) do ácido mais fraco (CH_3COOH), para formar a base conjugada (H_2O) do ácido mais forte:

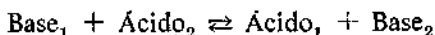
$$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows H_2O + CH_3COOH$$

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

O deslocamento do seu sal, de uma base fraca (NH_3) por uma base forte (OH^-), também pode ser explicado:

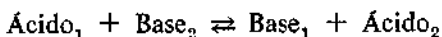
$$OH^- + NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

$$\text{Base}_1 + \text{Ácido}_2 \rightleftarrows \text{Base}_2 + \text{Ácido}_1$$

A *hidrólise* é um equilíbrio entre dois pares conjugados ácido-base, no qual a água pode participar como um ácido fraco ou uma base fraca. Na hidrólise de íons acetato, a água age como um ácido:

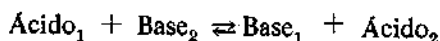
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

$$\text{Base}_1 + \text{Ácido}_2 \rightleftarrows \text{Ácido}_1 + \text{Base}_2$$

enquanto na hidrólise do íon amônio, ela age como uma base fraca:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

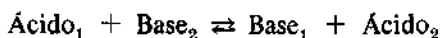
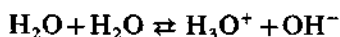
$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

A hidrólise de íons de metais pesados também pode ser explicada facilmente, considerando-se que estes íons de metais pesados são, na realidade, aquo-complexos (como $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4]^{3+}$ etc.) e que estes íons são ácidos conjugados dos hidróxidos metálicos correspondentes. A primeira fase da hidrólise do íon alumínio pode ser explicada, por exemplo, pela reação ácido-base:

$$[Al(H_2O)_4]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_3OH]^{2+} + H_3O^+$$

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

que pode prosseguir até a formação do hidróxido de alumínio.

A dissociação (mais apropriadamente, a autoprotólise) da água é, na realidade, a inversão do processo de neutralização, no qual uma molécula de água funciona como ácido e outra age como uma base.

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$\text{Ácido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Base}_1 + \text{Ácido}_2$$

O tratamento quantitativo desses equilíbrios é formalmente semelhante àqueles descritos nas Seções **I.15-I.22** deste capítulo e não será repetido aqui. Se considerarmos soluções aquosas, obteremos resultados e expressões idênticas. A grande vantagem da teoria de Brönsted-Lowry é que ela pode ser facilmente adaptada para reações ácido-base em qualquer solvente prótico (isto é, que contenha prótons).

E. REAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

I.26 SOLUBILIDADE DOS PRECIPITADOS. Um grande número de reações utilizadas em análise qualitativa inorgânica envolve a formação de precipitados. Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado, quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular. A solubilidade (S) de um precipitado é, por definição, igual à concentração molar da solução saturada. A solubilidade depende de várias circunstâncias, tais como: temperatura, pressão, concentração de outros materiais na solução e da composição do solvente.

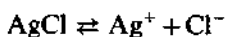
A variação da solubilidade com a pressão tem, na prática, uma importância reduzida em análise qualitativa inorgânica, visto que todas as operações são conduzidas em recipientes abertos a uma pressão atmosférica; ligeiras variações da pressão não apresentam influência apreciável na solubilidade. De maior importância é a variação da solubilidade de acordo com a temperatura. De modo geral, pode-se dizer que a solubilidade dos precipitados aumenta com a temperatura, a não ser em casos especiais (como o sulfato de cálcio), onde ocorre o oposto. A taxa do aumento da solubilidade com a temperatura é variável, desprezível em alguns casos e considerável em outros. A variação da solubilidade com a temperatura pode, em alguns casos, servir como base de separação. A separação de íons chumbo dos íons prata e mercúrio (I) pode

ser realizada, por exemplo, pela precipitação dos três íons sob forma de cloretos, seguindo-se o tratamento da mistura com água quente. O cloreto de chumbo será dissolvido, enquanto os cloretos de prata e de mercúrio (I) permanecem praticamente insolúveis. Após a filtração da solução quente, os íons chumbo passarão para o filtrado onde poderão ser identificados por meio de reações características.

A variação da solubilidade com a composição do solvente apresenta alguma importância em análise química qualitativa inorgânica. Embora a maioria dos ensaios seja conduzida em meios aquosos, em alguns casos é preferível usar outros solventes (como álcool, éter etc.). A separação dos metais alcalinos, por exemplo, pode ser realizada por extração seletiva de seus sais com vários solventes. Em outros casos, o reagente usado no ensaio é dissolvido em um solvente não aquoso e a adição do reagente à solução de teste, na realidade, muda a composição do meio.

A solubilidade depende também da natureza e concentração de outras substâncias, principalmente de íons, na mistura. Há uma diferença acentuada entre o efeito dos denominados íons comuns e o de íons estranhos.

Denomina-se *íon comum* aquele que também participa da constituição do precipitado. No caso do cloreto de prata, por exemplo, tanto os íons prata como os íons cloreto são íons comuns; porém, qualquer outro que se apresente será estranho. Pode ser dito, de um modo geral, que a solubilidade de um precipitado diminui consideravelmente se um dos íons comuns estiver presente em excesso, se bem que este efeito possa ser contrabalançado pela formação de um complexo solúvel com o excesso do íon comum. A solubilidade do cianeto de prata, por exemplo, pode ser suprimida pela adição de um excesso de íons prata à solução. Se, por outro lado, adicionarmos um excesso de íon cianeto, primeiro haverá um ligeiro decréscimo na solubilidade, porém, quando adicionarmos grandes quantidades de cianeto, o precipitado dissolver-se-á completamente, dando origem à formação do complexo dicianoargentato $[Ag(CN)_2]^-$. Na presença de um *íon estranho,* aumenta a solubilidade do precipitado, mas este aumento é geralmente muito pequeno, a menos que ocorra uma reação química (como a formação de um complexo ou uma reação ácido-base) entre o precipitado e o íon estranho, quando então o aumento da solubilidade é mais pronunciado. Devido à importância dos efeitos dos íons comuns e estranhos na solubilidade dos precipitados obtidos em análise qualitativa inorgânica, este aspecto será melhor tratado nas seções subseqüentes.

I.27 PRODUTO DE SOLUBILIDADE. A solução saturada de um sal, que ainda contém um excesso de substância não dissolvida, é um sistema em equilíbrio, ao qual pode ser aplicada a lei da ação das massas. Se, por exemplo, um precipitado de cloreto de prata está em equilíbrio com sua solução saturada, pode-se estabelecer o seguinte equilíbrio:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

É um equilíbrio heterogêneo, visto que o AgCl está na fase sólida, enquanto os íons Ag^+ e Cl^- estão na fase dissolvida. Pode-se escrever a constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

A concentração do cloreto de prata na fase sólida é invariável e, portanto, pode ser incluída numa nova constante K_s, denominada *produto de solubilidade:*

$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

Assim, numa solução saturada de cloreto de prata, a uma temperatura e pressão constantes, o produto da concentração dos íons prata e cloreto é constante.

O que foi dito para o cloreto de prata pode ser generalizado. Para a solução saturada de um eletrólito $A_{\nu_A}B_{\nu_B}$ que se ioniza, formando os íons $\nu_A A^{m+}$ e $\nu_B B^{n-}$

$$A_{\nu_A}B_{\nu_B} \rightleftarrows \nu_A A^{m+} + \nu_B B^{n-}$$

o produto de solubilidade (K_s) pode ser expresso por:

$$K_s = [A^{m+}]^{\nu_A} \times [B^{n-}]^{\nu_B}$$

Assim, pode-se afirmar que, numa solução saturada de um eletrólito fracamente solúvel, o produto das concentrações de seus íons constituintes é constante para qualquer temperatura dada, sendo a concentração de cada íon elevada a uma potência igual aos respectivos números de íons de cada espécie produzida pela dissociação de uma molécula do eletrólito. Esse princípio foi, pela primeira vez, estabelecido por W. Nernst em 1889.

As concentrações dos íons na expressão do produto de solubilidade são expressas em mol ℓ^{-1}. A unidade de K_s é, portanto, (mol $\ell^{-1})^{\nu_A+\nu_B}$

Na elucidação de muitas das reações de precipitação em análise qualitativa inorgânica, são úteis os valores dos produtos de solubilidade dos precipitados. Alguns dos valores mais importantes estão relacionados na Tabela I.12. Tais valores foram selecionados a partir das mais confiáveis fontes da literatura. Os valores dos produtos de solubilidade são determinados por vários processos, e recomenda-se ao estudante a consulta de livros de físico-química que tratam da matéria. Muitas dessas constantes são obtidas por métodos indiretos, tais como medições da condutividade elétrica, da f.e.m. de células, ou cálculos termodinâmicos, usando resultados fornecidos por calorimetria. Os vários métodos, no entanto, nem sempre apresentam resultados concordantes e isso pode ser atribuído a vários fatores, incluindo os seguintes: Em alguns casos, a estrutura física e, conseqüentemente, a solubilidade do precipitado ao tempo de sua formação não é a mesma que a apresentada após seu envelhecimento e estabilização; isso pode ser devido ao fenômeno conhecido como "maturação", que é um tipo de recristalização, ou ainda pode ser motivado por uma mudança real na estrutura cristalina. Assim, o sulfeto de níquel apresenta-se em três formas (α, β e γ) com os seguintes produtos de solubilidade de 3×10^{-21}, 1×10^{-26} e 2×10^{-28}; uma outra fonte indica o valor $1{,}4 \times 10^{-24}$. A forma α é a do precipitado recente, enquanto as outras são formadas após um período de repouso. Para o sulfeto de cádmio, o valor $1{,}4 \times 10^{-28}$ foi obtido por vários

Tabela I.12 Produtos de solubilidade de precipitados a uma temperatura ambiente

Substância	Produto de solubilidade	Substância	Produto de solubilidade
AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$	FeS	$4,0 \times 10^{-19}$
$AgBrO_3$	$5,0 \times 10^{-5}$	Hg_2Br_2	$5,2 \times 10^{-23}$
AgCNS	$1,2 \times 10^{-12}$	Hg_2Cl_2	$3,5 \times 10^{-18}$
AgCl	$1,5 \times 10^{-10}$	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
$Ag_2C_2O_4$	$5,0 \times 10^{-12}$	Hg_2S	1×10^{-45}
Ag_2CrO_4	$2,4 \times 10^{-12}$	HgS	4×10^{-54}
AgI	$0,9 \times 10^{-16}$	$K_2[PtCl_6]$	$1,1 \times 10^{-5}$
$AgIO_3$	$2,0 \times 10^{-8}$	$MgCO_3$	$1,0 \times 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,8 \times 10^{-18}$	MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$
Ag_2S	$1,6 \times 10^{-49}$	MgF_2	$7,0 \times 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$7,7 \times 10^{-5}$	$Mg(NH_4)PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
$Al(OH)_3$	$8,5 \times 10^{-23}$	$Mg(OH)_2$	$3,4 \times 10^{-11}$
$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	$Mn(OH)_2$	$4,0 \times 10^{-14}$
BaC_2O_4	$1,7 \times 10^{-7}$	MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
$BaCrO_4$	$1,6 \times 10^{-10}$	$Ni(OH)_2$	$8,7 \times 10^{-19}$
$BaSO_4$	$9,2 \times 10^{-11}$	NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$	$PbBr_2$	$7,9 \times 10^{-5}$
$CaCO_3$	$4,8 \times 10^{-9}$	$PbCl_2$	$2,4 \times 10^{-4}$
CaC_2O_4	$2,6 \times 10^{-9}$	$PbCO_3$	$3,3 \times 10^{-14}$
CaF_2	$3,2 \times 10^{-11}$	$PbCrO_4$	$1,8 \times 10^{-14}$
$CaSO_4$	$2,3 \times 10^{-4}$	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
CdS	$1,4 \times 10^{-28}$	PbI_2	$8,7 \times 10^{-9}$
$Co(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-18}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,5 \times 10^{-32}$
$Co(OH)_3$	$2,5 \times 10^{-43}$	PbS	5×10^{-29}
CoS	3×10^{-26}	$PbSO_4$	$2,2 \times 10^{-8}$
$Cr(OH)_3$	$2,9 \times 10^{-29}$	$SrCO_3$	$1,6 \times 10^{-9}$
CuBr	$1,6 \times 10^{-11}$	SrC_2O_4	$5,0 \times 10^{-8}$
CuCl	$1,0 \times 10^{-6}$	$SrSO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$
CuI	$5,0 \times 10^{-12}$	TlCl	$1,5 \times 10^{-4}$
CuS	1×10^{-44}	TlI	$2,8 \times 10^{-8}$
Cu_2S	2×10^{-47}	Tl_2S	1×10^{-22}
CuSCN	$1,6 \times 10^{-11}$	$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}
$Fe(OH)_2$	$4,8 \times 10^{-16}$	ZnS	1×10^{-23}
$Fe(OH)_3$	$3,8 \times 10^{-38}$		

A dimensão do produto de solubilidade é $(\text{mol}\ \ell^{-1})^{\nu_A+\nu_B}$, e as concentrações individuais dos íons são, portanto, expressas em mol ℓ^{-1}.

processos, incluindo o térmico (Latimer, 1938), embora a determinação direta conduza a um produto de solubilidade de $5,5 \times 10^{-25}$ (Belcher, 1949).

A relação do produto de solubilidade esclarece o fato da considerável diminuição de solubilidade de uma substância ao se adicionar um reagente contendo um íon comum com a substância. De vez que a concentração do íon comum é alta, a do outro íon deve tornar-se baixa na solução saturada da substância; assim, o excesso da substância será precipitado. Se, portanto, for preciso remover por precipitação um íon, será necessário adicionar um excesso de reagente. Um excesso muito grande ocasionará mais danos que benefícios, visto que poderá aumentar a solubilidade do precipitado pela formação de complexos.

O efeito de íons estranhos na solubilidade de precipitados é exatamente o oposto; a solubilidade aumenta ligeiramente na presença dos mesmos.

Para esclarecer o efeito de íons estranhos na solubilidade de precipitados, deve-se ter em mente que a relação do produto de solubilidade, no sentido mais estrito, deve ser expressa em termos de atividades. Para a solução saturada do eletrólito $A_{\nu_A}B_{\nu_B}$, que se ioniza formando os íons $\nu_A A^{m+}$ e $\nu_B B^{n-}$

$$A_{\nu_A}B_{\nu_B} \rightleftarrows \nu_A A^{m+} + \nu_B B^{n-}$$

o produto de solubilidade (K_s) pode ser expresso como:

$$K_s = a_{A^{m+}}^{\nu A} \times a_{B^{n-}}^{\nu B} = f_{A^{m+}}^{\nu A} \times f_{B^{m+}}^{\nu B} \times [A^{m+}]^{\nu A} \times [B^{n-}]^{\nu B}$$

Os coeficientes de atividade $f_{A^{m+}}$ e $f_{B^{n-}}$ dependem, no entanto, da concentração de todos os íons (íons comuns e estranhos) na solução. Quanto mais alta for a concentração total de íons na solução, mais alta será a força iônica e, conseqüentemente, menores serão os coeficientes de atividade (cf. Seção **I.14**). Como o produto de solubilidade deve permanecer constante, as concentrações $[A^{m+}]$ e $[B^{n-}]$ devem aumentar para contrabalançar o decréscimo dos coeficientes de atividade; daí o aumento da solubilidade.

Os gráficos da Fig. I.11 ilustram quantitativamente os efeitos dos íons comuns e estranhos. No caso do TlCl, os três sais com íons comuns diminuem consideravelmente a solubilidade do sal, se bem que um pouco menos do que prevê o produto de solubilidade (linha tracejada) por causa da diminuição simultânea do coeficiente de atividade (o denominado *efeito salino*). Por outro lado, os dois sais sem íons comuns aumentam a solubilidade, sendo que o sulfato divalente exerce maior efeito. Isso é absolutamente previsível,

$$\log f_i = -Az_i^2\sqrt{I}$$

conforme a expressão (cf. Seção **I.14**): a carga do íon, z, tem um papel preponderante. No caso do Ag_2SO_4, o excesso de $AgNO_3$ diminui um pouco menos a solubilidade do que o previsto pela teoria simples (que não leva em consideração os coeficientes de atividade); $MgSO_4$ e K_2SO_4 diminuem ligeiramente a solubilidade enquanto KNO_3 e $Mg(NO_3)_2$ aumentam notavelmente a solubilidade, sendo o íon magnésio divalente o principal agente. Os efeitos do $MgSO_4$ e K_2SO_4 são, obviamente, o resultado dos efeitos salinos e do íon comum, que atuam simultaneamente.

Os exemplos seguintes podem ajudar o estudante a compreender melhor o assunto. Observe que nesses exemplos não são consideradas as atividades; os produtos de solubilidade são sempre expressos em termos de concentrações.

Exemplo 14. Uma solução saturada de cloreto de prata contém 0,0015 g de substância dissolvida por litro. Calcular o produto de solubilidade.

A massa molecular relativa de AgCl é 143,3. A solubilidade (S) é, portanto:

$$S = \frac{0,0015}{143,3} = 1,045 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Na solução saturada, a dissociação é completa:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

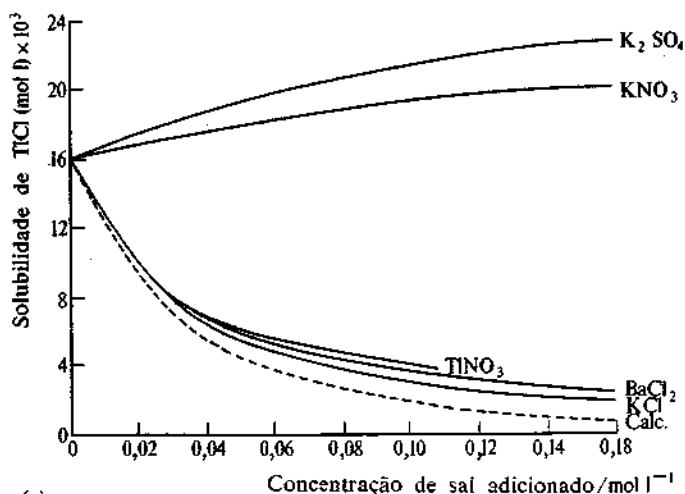
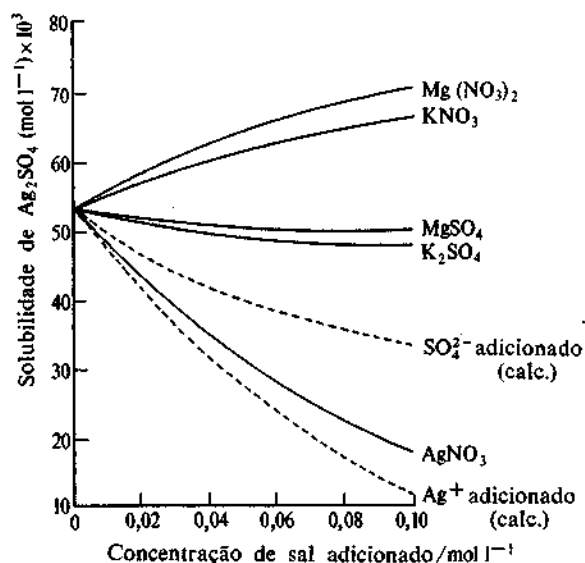



Fig. I.11

Assim, 1 mol de AgCl produz 1 mol de Ag^+ e 1 mol de Cl^- Portanto:

$$[Ag^+] = 1{,}045 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$[Cl^-] = 1{,}045 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$$

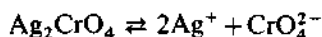
e

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 1{,}045 \times 10^{-5} \times 1{,}045 \times 10^{-5}$$
$$= 1{,}1 \times 10^{-10} \text{ (mol } \ell^{-1})^2$$

Exemplo 15. Calcule o produto de solubilidade do cromato de prata, sabendo que 1 litro da solução saturada contém $3{,}57 \times 10^{-2}$ g de material dissolvido.

A massa molecular relativa do Ag_2CrO_4 é 331,7; portanto, a solubilidade é:

$$S = \frac{3{,}57 \times 10^{-2}}{331{,}7} = 1{,}076 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$$

A dissociação

$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

é completa; 1 mol de Ag_2CrO_4 produz dois moles de Ag^+ e 1 mol de CrO_4^{2-}. Assim, a concentração de cada íon é a seguinte:

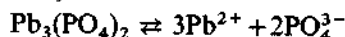
$$[Ag^+] = 2S = 2{,}152 \times 10^{-4}$$
$$[CrO_4^{2-}] = S = 1{,}076 \times 10^{-4}$$

O produto de solubilidade

$$K_s = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = (2{,}152 \times 10^{-4})^2 \times 1{,}076 \times 10^{-4}$$
$$= 5{,}0 \times 10^{-12} \text{ (mol } \ell^{-1})^3$$

Exemplo 16. O produto de solubilidade do fosfato de chumbo é $1{,}5 \times 10^{-32}$. Calcule a concentração de sua solução saturada em g ℓ^{-1}.

A equação de dissociação é:

$$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

Se S é a solubilidade (em mol ℓ^{-1}), temos:

$$[Pb^{3+}] = 3\,S$$

e

$$[PO_4^{3-}] = 2\,S$$

ou

$$K_s = 1{,}5 \times 10^{-32} = [Pb^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}]^2 = (3\,S)^3 \times (2\,S)^2$$

ou

$$1{,}5 \times 10^{-32} = 108\,S^5$$

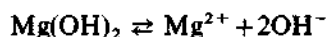
Assim,

$$S = \sqrt[5]{\frac{1{,}5 \times 10^{-32}}{108}} = 1{,}68 \times 10^{-7} \text{ mol } \ell^{-1}$$

A massa molecular relativa do $Pb_3(PO_4)_2$ é 811,5. Assim, a quantidade de substância dissolvida por litro (m) é:

$$m = 811{,}5 \times 1{,}68 \times 10^{-7} = 1{,}37 \times 10^{-4} \text{ g } \ell^{-1}$$

Exemplo 17. Sabendo-se que o produto de solubilidade do hidróxido de magnésio é $3{,}4 \times 10^{-11}$, calcule a concentração dos íons hidroxila numa solução aquosa saturada. Sendo a dissociação

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

completa, podemos dizer: $[Mg^{2+}] = x$; $[OH^-] = 2x$.

O produto de solubilidade pode ser expresso por:

$$K_s = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 3{,}4 \times 10^{-11}$$

Portanto,

$$x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \times 10^{-11}}{4}} = 2{,}04 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$$

e como $[OH^-] = 2x$, podemos calcular:

$$[OH^-] = 2 \times 2{,}04 \times 10^{-4} = 4{,}08 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Exemplo 18. Qual a concentração de íons prata (em mol ℓ^{-1}) remanescente numa solução de $AgNO_3$, após a adição de HCl, até atingir uma concentração final de íon cloreto de 0,05 molar?

O produto de solubilidade do AgCl é:

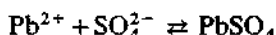
$$K_s = 1{,}5 \times 10^{-10} = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

Na solução final, $[Cl^-] = 5 \times 10^{-2}$ mol ℓ^{-1}; assim:

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}5 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-2}} = 3 \times 10^{-9} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Exemplo 19. Adicionando-se 100 ml de ácido sulfúrico 10^{-3}M a 100 ml de uma solução que contém $8{,}29 \times 10^{-3}$ g de íons chumbo, qual o teor de chumbo que permanece sem precipitar?

Ao misturar os reagentes, precipita-se o $PbSO_4$:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4$$

O produto de solubilidade do $PbSO_4$ é $2{,}2 \times 10^{-8}$ e a massa atômica relativa do chumbo é 207,2.

1 litro da mesma solução teria $8{,}29 \times 10^{-2}$ g de Pb^{2+}; a concentração molar do Pb^{2+} na solução original é

$$[Pb^{2+}]_{or} = \frac{8{,}29 \times 10^{-2}}{207{,}2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1}$$

enquanto, como foi dado na questão, a concentração de íons sulfato é:

$$[SO_4^{2-}]_{or} = 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1}$$

No momento da mistura, essas concentrações são divididas ao meio, visto que cada solução foi diluída ao dobro de seu volume original. Ao mesmo tempo, processou-se a precipitação. Se forem precipitados x moles de Pb^{2+}, estes levarão consigo também x moles de SO_4^{2-} para o precipitado. Assim, quando o equilíbrio é estabelecido, podemos expressar a concentração desses íons por

$$[Pb^{2+}] = \frac{4 \times 10^{-4}}{2} - x = 2 \times 10^{-4} - x \text{ mol } \ell^{-1}$$

e

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-3}}{2} - x = 5 \times 10^{-4} - x \text{ mol } \ell^{-1}$$

O produto de solubilidade

$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

pode ser expresso por:

$$2{,}2 \times 10^{-8} = (2 \times 10^{-4} - x)(5 \times 10^{-4} - x) \qquad \text{(I)}$$

Rearrumando a equação acima, temos

$$x^2 - 7 \times 10^{-4}x + 7{,}8 \times 10^{-8} = 0$$

donde podemos extrair o valor de x

$$x = \frac{7 \times 10^{-4} \pm \sqrt{49 \times 10^{-8} - 4 \times 7 \times 10^{-8}}}{2}$$

que fornece duas raízes:

$$x_1 = 5{,}61 \times 10^{-4}$$

e

$$x_2 = 1{,}4 \times 10^{-4}.$$

As duas raízes satisfazem à equação (1), mas, obviamente, x_1 não tem sentido físico, pois forneceria concentrações negativas para ambos os íons na expressão do produto de solubilidade. O valor x_2 é, portanto, aquele que deve ser considerado. Assim, a concentração de íons chumbo, na solução final, seria:

$$[Pb^{2+}] = 2 \times 10^{-4} - 1{,}4 \times 10^{-4} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Em 200 ml de solução, temos um quinto deste número de moles, isto é, $1{,}2 \times 10^{-5}$ mol de Pb^{2+}. Multiplicando pela massa atômica relativa, podemos calcular a quantidade de chumbo que permaneceu sem precipitar

$$m_{Pb^{2+}} = 202{,}7 \times 1{,}2 \times 10^{-5} = 2{,}43 \times 10^{-3} \text{ g}$$

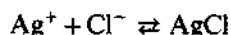
indicando que, sob tais condições, cerca de um terço da quantidade inicial de chumbo ($8{,}29 \times 10^{-3}$ g) permanece dissolvida.

I.28 APLICAÇÕES DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE. A despeito de suas limitações (como foi esboçado na seção anterior), o produto de solubilidade é de grande valor na análise qualitativa, visto que, com seu auxílio, é possível não só explicar como também prejulgar as reações de precipitação. O produto de solubilidade é, na realidade, um valor derradeiro que é alcançado pelo produto iônico, quando se estabelece o equilíbrio entre a fase sólida do sal ligeiramente solúvel e a solução. Se as condições se apresentam de tal forma que o produto iônico é diferente do produto de solubilidade, o sistema tenderá a ajustar-se de tal modo que o produto iônico atinja o valor do produto de solubilidade. Assim, se arbitrariamente tornarmos o produto iônico maior que o produto de solubilidade, seja, por exemplo, pela adição de um outro sal com um íon comum, o sistema se reajustará pela precipitação de sal sólido. Reciprocamente, se tornarmos o produto iônico menor que o produto de solubilidade, como, por exemplo, diminuindo a concentração de um dos íons, o equilíbrio do sistema será restabelecido pela passagem de algum sal sólido para a solução.

Como exemplo da formação de um precipitado, consideremos o caso do cloreto de prata. O produto de solubilidade é:

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 1{,}5 \times 10^{-10}$$

Suponhamos que, a uma solução 0,1M em íons prata, adicionemos suficiente cloreto de potássio para produzir momentaneamente uma solução 0,01M em cloreto. O produto iônico seria, neste caso, $0{,}1 \times 0{,}01 = 10^{-3}$. Como $10^{-3} > 1{,}5 \times 10^{-10}$, não haverá equilíbrio e teremos a precipitação do cloreto de prata

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$$

até que o produto iônico tenha sido reduzido até atingir o valor do produto de solubilidade, isto é, até que $[Ag^+] \times [Cl^-] = 1{,}5 \times 10^{-10}$. Neste ponto, atinge-se o equilíbrio (cf. Seção **I.13**), isto é, a velocidade de formação do precipitado de cloreto de prata torna-se igual à sua velocidade de dissolução. A concentração iônica efetiva pode ser facilmente calculada (cf. *Exemplo 19*). Neste estado, temos uma solução saturada de cloreto de prata. Se, então, adicionarmos um cloreto solúvel ou um sal de prata em pequena quantidade, ocorrerá uma ligeira precipitação adicional de cloreto de prata, até que o equilíbrio seja restabelecido,e assim por diante. Deve-se assinalar que o produto de solubilidade define um estado de equilíbrio, mas não fornece indicação acerca da velocidade do seu estabelecimento. A velocidade de formação dos precipitados será analisada numa seção à parte (cf. Seção **I.29**).

Deve-se também considerar que a precipitação completa de um eletrólito escassamente solúvel é impossível, não importando o quanto aumentemos arbitrariamente a concentração de um íon (e, quanto a isso, existem limitações físicas), pois não podemos diminuir a concentração do outro íon até zero, visto que o produto de solubilidade tem um valor constante. A concentração de um íon pode, naturalmente, ser reduzida a um valor extremamente baixo: no *Exemplo 18*, a concentração do íon prata foi reduzida a 3×10^{-9} mol ℓ^{-1} (ou $3 \times 10^{-9} \times 107{,}87 = 3{,}236 \times 10^{-7}$ g ℓ^{-1}), o que é desprezível para a maioria das finalidades práticas. Chegou-se à conclusão de que, após um certo limite, um excesso adicional de precipitante não provoca um aumento mensurável no peso do precipitado. Na realidade, um grande excesso de precipitante pode provocar a dissolução de algum precipitado pelo aumento do efeito salino (Seção **I.27**) ou pela formação de íon complexo (para maiores detalhes, veja Seção **I.31**). O efeito do acréscimo de quantidades maiores de cloreto de sódio na solubilidade do cloreto de prata é demonstrado pelos resultados obtidos por Forbes (1911), relacionados na Tabela I.13. Esses resultados indicam que somente se deve usar um excesso moderado de reagentes ao conduzir reações de precipitação.

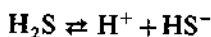
Tabela I.13 Efeito do cloreto de sódio na solubilidade do cloreto de prata

NaCl presente mol ℓ^{-1}	Ag^+ dissolvido mol ℓ^{-1}
0,933	$8{,}6 \times 10^{-5}$
1,433	$1{,}84 \times 10^{-4}$
2,272	$5{,}74 \times 10^{-4}$
3,000	$1{,}19 \times 10^{-3}$
4,170	$3{,}34 \times 10^{-3}$
5,039	$6{,}04 \times 10^{-3}$

Norteados por essa explanação geral, podemos agora considerar algumas aplicações diretas do princípio do produto de solubilidade à análise qualitativa inorgânica.

Precipitação de sulfetos. O gás sulfídrico é um reagente freqüentemente empregado em análise qualitativa inorgânica. Quando o gás sulfídrico é borbulhado numa solução, precipitam-se os sulfetos metálicos. As regras mencionadas aplicam-se a essa precipitação: a precipitação ocorre quando o produto das concentrações dos íons metálicos e íons sulfetos (elevado a seis expoentes) excede o valor de seu produto de solubilidade. Enquanto as concentrações dos íons metálicos, em geral, caem na faixa de $1-10^{-3}$ mol ℓ^{-1}, a concentração do íon sulfeto pode variar de modo considerável e ser facilmente selecionada pelo ajuste do *p*H da solução ao valor apropriado.

Essa variação da concentração do íon sulfeto com o *p*H é devida ao fato de o gás sulfídrico ser um ácido fraco com dois estágios de dissociação:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

com

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9{,}1 \times 10^{-8}$$

e

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

com

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \times 10^{-15}$$

Multiplicando-se as duas equações, temos:

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1K_2 = 1{,}09 \times 10^{-22} \approx 10^{-22}$$

À temperatura ambiente (25°C) e pressão atmosférica, uma solução aquosa saturada de gás sulfídrico é aproximadamente 0,1 molar. Como a substância é um ácido fraco, podemos ignorar sua dissociação e inserir o valor $[H_2S] = 0{,}1$ na equação acima

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{0{,}1} = 10^{-22}$$

que pode ser rearrumada, assim:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad \text{(I)}$$

Essa equação mostra a correlação entre a concentração hidrogeniônica e a concentração de íons sulfeto. Observe-se que a concentração de íons sulfeto é inversamente proporcional ao quadrado da concentração hidrogeniônica. Em soluções fortemente ácidas ($[H^+] = 1$), a concentração de íons sulfeto

não pode ser maior que 10^{-23} mol ℓ^{-1}. Nessas circunstâncias, apenas os sulfetos mais insolúveis podem ser precipitados. Numa solução neutra ($[H^+] = 10^{-7}$), as concentrações de íons sulfeto aumentam para 10^{-9} mol ℓ^{-1}, possibilitando a precipitação de sulfetos metálicos com produtos de solubilidade superiores.

A equação (I) pode ser simplificada ainda mais, se introduzirmos a quantidade pS, o expoente íon sulfeto. Sua definição é análoga à do pH:

$$pS = -\log[S^{2-}]$$

Utilizando-se tal notação, transformamos a equação (I) em:

$$pS = 23 - 2pH$$

Essa equação pode ser facilmente memorizada e utilizada para cálculos rápidos. A equação é absolutamente válida para uma faixa de pH de 0—8; acima de pH = 8, não podemos mais ignorar a dissociação do gás sulfídrico e, portanto, não podemos utilizar a fórmula simplificada acima apresentada. Matematicamente falando, pode-se calcular o expoente íon sulfeto mesmo para pH acima de 8; tais resultados estão resumidos no gráfico da Fig. I.12. Este gráfico pode ser utilizado quando se requer alguma previsão na precipitação de sulfetos. Isso é melhor compreendido nos seguintes exemplos.

Exemplo 20. Parte-se de uma solução contendo $CuSO_4$ 0,1M e $MnSO_4$ 0,1M. Verifique o que acontece: a) se a solução for acidificada até um pH = 0 e saturada com gás sulfídrico; b) se adicionarmos uma solução de sulfeto de amônio até chegar a um pH = 10. Os produtos de solubilidade de CuS e MnS são 1×10^{-44} e $1{,}4 \times 10^{-15}$, respectivamente (cf. Tabela I.12).

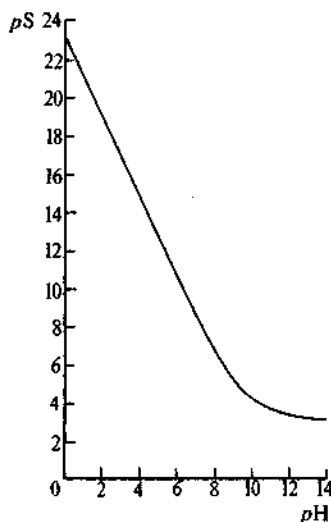



Fig. I.12

a) Da Fig. I.12, a um $pH = 0$, encontramos que o valor de pS é 23, isto é, $[S^{2-}] = 10^{-23}$ mol ℓ^{-1}. Sendo 10^{-1} mol ℓ^{-1} a concentração dos íons metálicos em ambos os casos, o produto das concentrações iônicas será 10^{-29} para ambos os íons. Visto que $10^{-24} > 1 \times 10^{-44}$, o sulfeto de cobre será precipitado, e, sendo $10^{-24} < 1{,}4 \times 10^{-15}$, o sulfeto de manganês absolutamente não será precipitado. É, portanto, possível separar o cobre e o manganês a um $pH = 0$.

b) Usando a Fig. I.12, a um $pH = 10$, encontramos um $pS = 4$. Isso corresponde a $[S^{2-}] = 10^{-4}$ mol ℓ^{-1}. O produto da concentração iônica é 10^{-5} para ambos os íons metálicos. Como 10^{-5} é $> 1{,}4 \times 10^{-15} > 1 \times 10^{-44}$, nestas condições, teremos a precipitação conjunta do CuS e MnS.

Exemplo 21. Tomando-se uma solução 0,01M de $ZnCl_2$, qual é o menor pH no qual podemos precipitar o ZnS?

O produto de solubilidade (Tabela I.12) do ZnS é 1×10^{-23}. Assim:

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 10^{-23}$$

e sendo $[Zn^{2+}] = 10^{-2}$, temos que a concentração do íon sulfeto numa solução saturada é:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{10^{-2}} = 10^{-21}$$

e

$pS = 21$. Da equação

$$pS = 23 - 2\,pH$$

determinamos o valor mínimo de pH, no qual ocorre a precipitação:

$$pH = \frac{23 - pS}{2} = \frac{23-21}{2} = 1$$

Na realidade, se desejamos precipitar quantitativamente o ZnS, devemos elevar o pH acima do estipulado. A um pH de 4 a 5, podemos precipitar facilmente o ZnS de uma solução contendo tampão acetato.

Se estabelecermos cálculos semelhantes para outros precipitados de sulfetos metálicos, veremos que se torna fácil classificá-los em dois grupos distintos. Os íons metálicos, tais como Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, As^{3+} e Sb^{3+}, formam sulfetos, virtualmente, sob quaisquer circunstâncias, podendo ser precipitados de soluções fortemente ácidas ($pH = 0$). Outros íons metálicos, tais como Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} e Zn^{2+}, não podem ser precipitados a partir de soluções ácidas, porém, formarão sulfetos em soluções neutras ou mesmo ligeiramente ácidas (tamponadas). Essa diferença é usada na classificação analítica desses íons; o primeiro conjunto de íons forma os denominados primeiro e segundo grupo de catíons, enquanto o segundo conjunto forma o terceiro grupo. A separação desses íons é baseada no mesmo fenômeno.

Precipitação e dissolução de hidróxidos metálicos. O princípio do produto de solubilidade também pode ser aplicado à formação de precipitados de hidróxidos metálicos, que, outrossim, tem aplicação na análise qualitativa inorgânica. Os precipitados só se formarão se as concentrações dos íons

metálicos e hidroxila forem momentaneamente superiores àquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos, nas amostras reais, não apresenta grande variação ($10^{-1} - 10^{-3}$ mol ℓ^{-1} é a faixa habitual), recai sobre a concentração dos íons hidroxila o papel decisivo pela formação de tais precipitados. Visto que, em soluções aquosas, o produto das concentrações de íons hidrogênio e íons hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 10^{-14}$ a 25°C, cf. Seção **I.18**), a formação de um precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do *p*H da solução. Empregando-se o princípio do produto de solubilidade, é possível calcular o *p*H (mínimo) necessário à precipitação de um hidróxido metálico.

Exemplo 22. Calcule o *p*H: a) no qual se inicia a precipitação do $Fe(OH)_3$ numa solução 0,01M de $FeCl_3$; b) o *p*H no qual a concentração de Fe^{3+} na solução não exceda 10^{-5}M, isto é, quando a precipitação é praticamente completa. O produto de solubilidade (cf. Tabela I.12) é:

$$K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3{,}8 \times 10^{-38}$$

a) Com $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$, a concentração dos íons hidroxila é:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}8 \times 10^{-38}}{10^{-2}}} = 1{,}56 \times 10^{-12}$$

A concentração hidrogeniônica é:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}56 \times 10^{-12}} = 6{,}41 \times 10^{-3}$$

e o *p*H

$$pH = -\log[H^+] = -\log(6{,}41 \times 10^{-3}) = 2{,}19$$

Assim, o $Fe(OH)_3$ iniciará sua precipitação a um *p*H de 2,19.

b) Tomando-se $[Fe^{3+}] = 10^{-5}$, temos a concentração de íons hidroxila:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}8 \times 10^{-38}}{10^{-5}}} = 1{,}56 \times 10^{-11}$$

A concentração hidrogeniônica:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}56 \times 10^{-11}} = 6{,}41 \times 10^{-4}$$

e o *p*H

$$pH = -\log[H^+] = -\log(6{,}41 \times 10^{-4}) = 3{,}19$$

Assim, o precipitado $Fe(OH)_3$ está completo quando *p*H = 3,19.

Cálculos semelhantes, realizados com vários precipitados de hidróxido metálico, estão relacionados no gráfico da Fig. I.13 (Erdey, 1963). A área hachurada indica a região de *p*H na qual o precipitado é formado; as áreas em branco correspondem a condições nas quais os íons estão em fase de dis-

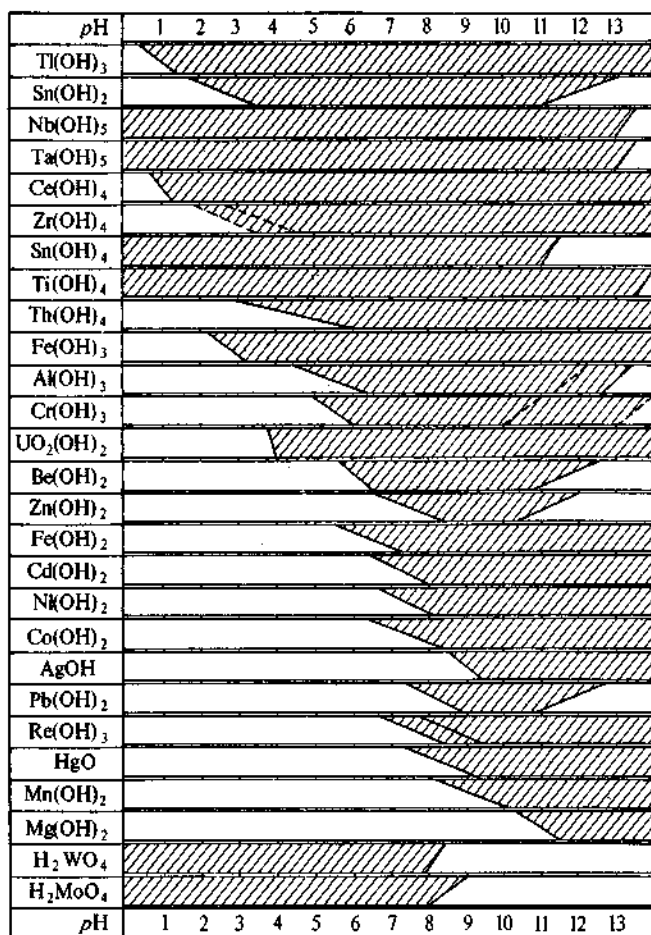



Fig. I.13

solução. As extremidades superiores das linhas oblíquas, limitantes, correspondem às soluções contendo 10^{-2} mol ℓ^{-1} de íons metálicos, ou seja, delimitam o *p*H onde se inicia a precipitação. As partes inferiores dessas linhas, por sua vez, delimitam o *p*H no qual se completa a precipitação (isto é, a concentração dos íons metálicos na solução decresce abaixo de 10^{-5} mol ℓ^{-1}). A figura apresenta também o *p*H de dissolução de hidróxidos anfóteros em álcalis. Alguns desses hidróxidos (como AgOH ou $Cu(OH)_2$) podem dissolver-se em solução de amônia, mesmo a *p*H baixos, devido à formação de amina, porém estes *p*H não estão indicados no diagrama. As linhas tracejadas correspondem à precipitação e dissolução irreversíveis ou a valores incertos de um modo geral.

Podemos obter do diagrama conclusões importantes e até mesmo delinear esquemas de separação. Se, por exemplo, tivermos uma solução que contenha íons Fe^{3+}, Ni^{2+} e Zn^{2+}, poderemos usar o seguinte esquema de separação: primeiro, ajustaremos o *p*H em 4, quando teremos a precipitação

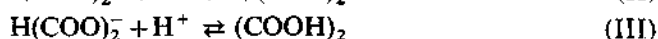
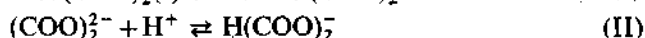
do $Fe(OH)_3$. O precipitado é filtrado e lavado, e, à solução filtrada, adiciona-se excesso de hidróxido de sódio. Ajusta-se, deste modo, o pH a um valor entre 12 — 13, propiciando a precipitação do $Ni(OH)_2$, sendo que o $Zn(OH)_2$ formado durante a adição do reagente é redissolvido. O precipitado de $Ni(OH)_2$ é, então, filtrado e lavado. Separamos, assim, os três íons.

Convém mencionar que há sistemas completos de separação de catíons integralmente baseados na separação de hidróxidos metálicos, excluindo por completo o uso de sulfetos. Eles, no entanto, não serão examinados aqui. Como será visto mais adiante, a separação dos íons dentro do terceiro grupo de catíons é quase totalmente baseada na diferença de solubilidade de seus hidróxidos.

Solubilidade de sais fracamente solúveis de ácidos fracos em ácidos minerais fortes. O princípio do produto de solubilidade possibilita-nos apresentar uma explanação simples deste fenômeno, que ocorre com certa freqüência em análise quantitativa. Exemplos típicos são as solubilidades do oxalato de cálcio ou carbonato de bário em ácido clorídrico. Quando o ácido clorídrico diluído é adicionado a uma suspensão de oxalato de cálcio, ocorrem simultaneamente os seguintes equilíbrios:

$$Ca(COO)_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+} + (COO)_2^{2-} \qquad (I)$$

$$(COO)_2^{2-} + H^+ \rightleftarrows H(COO)_2^- \qquad (II)$$

$$H(COO)_2^- + H^+ \rightleftarrows (COOH)_2 \qquad (III)$$

O equilíbrio (I) pode ser caracterizado pelo produto de solubilidade:

$$K_s = [Ca^{2+}] \times [(COO)_2^{2-}] = 2{,}6 \times 10^{-9} \qquad (IV)$$

As seguintes constantes de equilíbrio de ionização são válidas para os equilíbrios (II) e (III):

$$K_{a2} = \frac{[H^+][(COO)_2^{2-}]}{[H(COO)_2^-]} = 5{,}4 \times 10^{-5} \qquad (V)$$

e

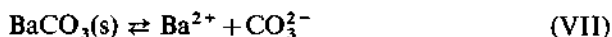
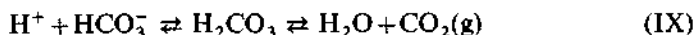
$$K_{a1} = \frac{[H^+][H(COO)_2^-]}{[(COOH)_2]} = 2{,}4 \times 10^{-2} \qquad (VI)$$

É evidente, observando a equação (V), que se $[H^+]$ for grande, $[(COO)_2^{2-}]$ diminuirá pela formação de $H(COO)_2^-$, e subseqüentemente $(COOH)_2$, numa solução saturada de oxalato de cálcio. Devido à constância do produto de solubilidade (equação IV), algum oxalato de cálcio deve dissolver-se para que haja produção de íons oxalato. Se a concentração hidrogeniônica for suficientemente elevada, pode haver dissolução total do precipitado.

Do mesmo modo, se adicionarmos ácido clorídrico a uma solução contendo carbonato de bário precipitado, poderão ocorrer os seguintes equilíbrios:

$$BaCO_3(s) \rightleftarrows Ba^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (VII)$$

$$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows HCO_3^- \qquad (VIII)$$

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2(g) \qquad (IX)$$

Esses equilíbrios podem ser definidos pelo produto de solubilidade:

$$K_s = [Ba^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 8{,}1 \times 10^{-9} \qquad (X)$$

e pelas constantes de ionização do ácido carbônico

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4{,}31 \times 10^{-7} \qquad (XI)$$

e

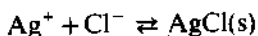
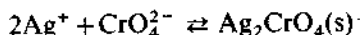
$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}61 \times 10^{-11} \qquad (XII)$$

Assim, em função do baixo valor das duas constantes de ionização do ácido carbônico, os íons hidrogênio combinar-se-ão imediatamente com os íons carbonato presentes na solução (equação VII), formando de início o carbonato ácido (equação VIII) e, finalmente, o ácido carbônico (equação IX). Este se decompõe em água e em dióxido de carbono, e (a menos que seja devolvido à solução em alta pressão) este último borbulha para fora da solução, sendo removido do sistema. Se for adicionada uma quantidade suficiente de íons hidrogênio, o equilíbrio das equações se desloca para a direita, terminando somente pela completa decomposição e dissolução do carbonato de bário. Qualquer outro carbonato metálico apresenta decomposição semelhante quando submetido à ação de um ácido. Até mesmo um ácido fraco, como o ácido acético, decomporá os carbonatos.

Precipitação fracionada. A partir do princípio do produto de solubilidade também se pode calcular qual, entre dois sais ligeiramente solúveis, se precipitará sob determinadas condições experimentais. Um exemplo de grande importância prática é o método de Mohr para avaliação de halogenetos. Neste processo, uma solução de íons cloreto é titulada contra uma solução padrão de nitrato de prata, usando-se como indicador uma pequena quantidade de cromato de potássio. Podem ser formados dois sais ligeiramente solúveis, ou seja, cloreto de prata (precipitado branco) e cromato de prata (que é vermelho):

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s)$$

e

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2CrO_4(s)$$

Os produtos de solubilidade desses precipitados são os seguintes (cf. Tabela I.12):

$$K_s(AgCl) = [Ag^+] \times [Cl^-] = 1{,}5 \times 10^{-10} \qquad (I)$$

$$K_s(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = 2{,}4 \times 10^{-12} \qquad (II)$$

Na solução saturada de uma mistura de ambos os precipitados, esses equilíbrios prevalecem simultaneamente. Podemos, portanto, a partir das duas equações, obter:

$$\frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{(1,5\times10^{-10})^2}{2,4\times10^{-12}} = \frac{1}{1,1\times10^8} \qquad (III)$$

Essa expressão evidencia que, em condições de equilíbrio, a concentração de íons cromato na solução é sempre muito maior que a dos íons cloreto. Se, portanto, a uma mistura de íons cloreto e íons cromato, adicionarmos íons prata, estes se combinarão com os íons cloreto, formando um precipitado de cloreto de prata, até que a concentração de íons cloreto na solução diminua de modo a encontrar a relação expressa pela equação (III). Daí em diante os dois precipitados formam-se simultaneamente. Se uma solução 0,1M de cloreto de sódio é titulada com nitrato de prata, na presença de cromato de potássio 0,002M, podemos definir, a partir da equação (III), a concentração de íons cloreto, da qual se inicia a precipitação do cromato de prata:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{1,1\times10^8}[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{\frac{2\times10^{-3}}{1,1\times10^8}} = 4,26\times10^{-6}\text{M}$$

Assim, praticamente todos os íons cloreto são removidos da solução antes que o cromato de prata seja formado.

Um outro exemplo de algum interesse prático é a precipitação com sulfato de uma solução contendo íons bário e íons estrôncio. Os produtos de solubilidade dos precipitados de $SrSO_4$ e $BaSO_4$ são os seguintes (cf. Tabela I.12):

$$K_s(SrSO_4) = [Sr^{2+}]\times[SO_4^{2-}] = 2,8\times10^{-7} \qquad (IV)$$

$$K_s(BaSO_4) = [Ba^{2+}]\times[SO_4^{2-}] = 9,2\times10^{-11} \qquad (V)$$

Essas duas expressões e também a relação

$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{2,8\times10^{-7}}{9,2\times10^{-11}} \approx \frac{3000}{1} \qquad (VI)$$

devem ser satisfeitas para o equilíbrio entre os dois precipitados. Segue-se, portanto, que,se numa solução $[Sr^{2+}] > 3\,000\,[Ba^{2+}]$, e forem adicionados íons sulfato, veremos que o $SrSO_4$ será precipitado, até que seja atingida a proporção expressa pela equação (VI); daí em diante, os dois íons se precipitarão simultaneamente. Por outro lado, se originalmente $[Sr^{2+}] < 3\,000\,[Ba^{2+}]$, e novamente forem adicionados íons sulfato, em primeiro lugar teremos a precipitação do $BaSO_4$ até satisfazer a relação $[Sr^{2+}]/[Ba^{2+}] = 3\,000$ e, daí em diante, ambos os precipitados serão formados ao mesmo tempo. Na solução, será mantida a relação expressa na equação (VI).

Cálculos semelhantes podem ser desenvolvidos para os pares $SrSO_4$ e $CaSO_4$, e $BaSO_4$ e $CaSO_4$; as conclusões são de grande relevância na separação dos catíons do grupo IV.

Como foi assinalado anteriormente, os valores de muitos produtos de solubilidade não são conhecidos com grande precisão; por este motivo, deve-se agir com considerável cautela ao se prever se um dado íon pode ou não ser separado de um ou mais íons, fundamentado nas equações do produto de solubilidade, particularmente quando houver dúvida sobre a exatidão do valor do produto de solubilidade.

I.29 ESTRUTURA MORFOLÓGICA E PUREZA DOS PRECIPITADOS.

A precipitação é provavelmente o método prático mais usado em análise qualitativa. A ocorrência de um precipitado, como resultado da adição de um determinado reagente, pode ser utilizada como teste para um íon específico. Em tais casos, simplesmente observamos se o precipitado formado apresenta uma coloração correta e aspecto geral previsto, e algumas vezes efetuamos testes com reagentes adicionais, observando seus efeitos sobre o precipitado. Os precipitados podem, no entanto, ser produzidos com intuito de separação. Procedendo-se dessa maneira, um reagente apropriado é adicionado, com a finalidade de formar precipitado(s), com somente um ou alguns dos íons presentes. Após a adição da quantidade requerida do reagente, filtra-se e lava-se o precipitado formado. Alguns íons permanecem dissolvidos, enquanto outros serão encontrados no precipitado. A fim de obter o máximo possível de separação quantitativa, o precipitado deve ser facilmente filtrável e deve ser isento de contaminação.

A facilidade com que o precipitado pode ser filtrado e lavado depende principalmente de sua estrutura morfológica, ou seja, a forma e o tamanho de seus cristais. De fato, quanto maiores forem os cristais formados durante uma precipitação, mais facilmente poderão ser filtrados e (muito provável, embora não necessariamente) mais rapidamente será sua decantação, auxiliando assim a filtração. A forma dos cristais é também importante. Estruturas simples, como cubos, octaedros ou agulhas, apresentam vantagens, porque é mais fácil lavá-las após a filtração. Os cristais com estruturas mais complexas, apresentando protuberâncias e reentrâncias, reterão um pouco a água-mãe, mesmo após a lavagem. Separações quantitativas de precipitados formados por esse tipo de cristais são menos comuns.

O tamanho dos cristais formados no decorrer de uma precipitação depende principalmente de dois importantes fatores: a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal.

A *taxa de nucleação* pode ser definida pelo número de núcleos formados na unidade de tempo. Se a taxa de nucleação for elevada, um grande número de cristais será formado, porém nenhum deles crescerá muito, isto é, será formado um precipitado de partículas reduzidas. A taxa de nucleação depende do grau de *supersaturação* da solução. A experiência vem demonstrando que a formação de cristais de soluções homogêneas, muitas vezes, não se inicia na concentração de íons considerada pelo produto de solubilidade, sendo retardada até que a concentração do soluto seja muito superior à da solução saturada. Tal solução supersaturada pode permanecer em repouso por longo tempo neste estado metaestável; muitas vezes, torna-se necessário recorrer a processos especiais (agitação, atrito com o bastão de vidro nas paredes do recipiente, inoculação de um cristal),para iniciar a cristalização. Quanto maior o grau de supersaturação, maior será a probabilidade de formação de novos núcleos, portanto, maior a taxa de nucleação.

A *taxa de crescimento do cristal* é outro fator que influencia o tamanho dos cristais formados no decorrer da precipitação. Se a velocidade for alta, os cristais formados serão grandes. A taxa de crescimento do cristal depende também do grau de supersaturação. É aconselhável, entretanto, criar condições para que a supersaturação seja moderada, permitindo apenas a formação de um número relativamente reduzido de núcleos, os quais possam, por sua vez, crescer para formar grandes cristais.

A estrutura morfológica dos precipitados pode, muitas vezes, ser melhorada por um tratamento *a posteriori*. É fato conhecido [1] que a solubilidade de partículas muito pequenas é consideravelmente maior que a de cristais maiores de uma mesma substância. Se uma mistura feita com a água-mãe e o precipitado for simplesmente mantida em repouso por um tempo considerável, as pequenas partículas se dissolverão lentamente na água-mãe, ao mesmo tempo em que as partículas maiores vão crescer; portanto, observa-se uma recristalização. Esse processo de *envelhecimento* ou *maturação* pode ser consideravelmente acelerado, mantendo-se tais misturas em temperaturas mais elevadas, por exemplo, deixando-as permanecer em banho-maria. Muitas vezes, o processo de envelhecimento de precipitados é denominado *digestão*. Após tal tratamento, o precipitado torna-se mais facilmente filtrável e lavável; é por isso que este estágio é incluído na maioria dos métodos de análise gravimétrica. Por outro lado, o envelhecimento de um precipitado pode conduzir a resultados indesejáveis. Por exemplo, um precipitado recém-formado pode ser solúvel em ácidos ou bases; mas, após o envelhecimento pode tornar-se resistente a esses agentes. Quando tratarmos das reações de íons, chamaremos a atenção para estes casos.

Quando um precipitado está se separando de uma solução, nem sempre ele está perfeitamente puro; ele pode conter impurezas, dependendo da natureza do precipitado e das condições de precipitação. A contaminação de um precipitado por substâncias normalmente solúveis na água-mãe é denominada co-precipitação. Dois mecanismos importantes podem ser considerados como causadores da co-precipitação. O primeiro é a *adsorção* de partículas estranhas na superfície do cristal em crescimento, enquanto o segundo é a *oclusão* de partículas estranhas durante o processo de crescimento do cristal. A adsorção, em geral, é máxima em precipitados gelatinosos e mínima naqueles de caráter pronunciadamente macrocristalino.

Alguns precipitados se depositam lentamente e a solução permanece em estado de supersaturação por um tempo considerável. Assim, quando o oxalato de cálcio é precipitado na presença de grandes quantidades de íons magnésio, forma-se de início um precipitado praticamente puro; porém, se for mantido em contato com a solução, lentamente vai se formando o oxalato de magnésio (e a presença do oxalato de cálcio tende a acelerar este processo). Observa-se que o precipitado de oxalato de cálcio se torna contaminado pela precipitação posterior de oxalato de magnésio. A precipitação posterior, muitas vezes, ocorre com substância fracamente solúvel que tende a formar soluções supersaturadas; geralmente, apresentam um íon comum com o precipitado primário. Outro exemplo típico é a precipitação do sulfeto de cobre ou mercúrio (II) em solução de ácido diluído, que se torna contaminada na presença de íons zinco pela precipitação posterior do sulfeto de zinco. Os íons zinco isolados não podem ser precipitados como sulfetos em circunstâncias idênticas.

I.30 ESTADO COLOIDAL. Às vezes, ocorre que uma reação aparentemente não forma precipitado, quando os reagentes estão presentes em tal concentração que excedem em muito o produto de solubilidade das substâncias, e são tomadas precauções para evitar uma supersaturação da solução resultante. Desta forma, quando se passa gás sulfídrico através de uma

---

1. Cf. Erdey, L., *Gravimetric Analysis*, Vol. I, Pergamon Press, 1963, pp. 81 s.

solução refrigerada de óxido de arsênio (III), não se observa a formação de precipitado ao se examinar a mistura resultante. A solução, no entanto, adquiriu uma coloração intensamente amarela e, quando observada pela luz refletida, apresenta uma acentuada opalescência. Se um poderoso feixe luminoso atravessar a solução, e esta for observada por meio de um microscópio em ângulos retos à luz incidente, observar-se-á uma dispersão da luz (pontos de luminosidade brilhante contra um fundo escuro), evidentemente ocasionada pela luz refletida nas partículas em suspensão na solução. A dispersão da luz é conhecida como *efeito Tyndall*, e o equipamento adequado para observação deste efeito num microscópio é o denominado *ultramicroscópio*. As verdadeiras soluções, isto é, aquelas com partículas de dimensões moleculares, não apresentam o efeito Tyndall. É evidente que na reação se formou o sulfeto de arsênio (III), mas com partículas tão finamente divididas que não se apresentam como um precipitado. Na realidade, estão em *estado coloidal* ou em *solução coloidal*. Outras soluções coloidais que podem ser encontradas em análise qualitativa incluem hidróxidos de alumínio, ferro (III) e cromo (III), sulfetos de níquel, cobre (II) e manganês (II), e cloreto de prata e ácido silícico.

Observações adicionais da solução coloidal de sulfeto de arsênio (III) trouxeram à luz outras propriedades peculiares. Quando se tenta filtrar a solução, observa-se que as partículas ultrapassam facilmente o papel de filtro. Também, quando se deixa a solução coloidal em repouso durante longo tempo, não se observa uma deposição apreciável; nenhuma precipitação ocorre após agitação com sulfeto de arsênio (III) sólido, excluindo-se assim a possibilidade de supersaturação. A adição de, digamos, solução de sulfato de alumínio, no entanto, provoca a imediata precipitação do sulfeto de arsênio (III), embora não haja reação aparente entre o Al^{3+} ou SO_4^{2-} e qualquer íon da solução. Uma solução de cloreto de potássio produz o mesmo efeito, porém se deve adicionar uma quantidade consideravelmente maior. Qualquer eletrólito, na realidade, provoca a precipitação, isto é, *coagulação* ou *floculação* do material coloidal. O aquecimento da solução também favorece a coagulação. É evidente que o estado coloidal deve ser evitado em análise qualitativa, e um estudo mais minucioso do fenômeno será, portanto, considerado.

O estado coloidal da matéria é definido por uma certa grandeza de suas partículas, em conseqüência do que certas propriedades características tornam-se aparentes. As propriedades coloidais são geralmente evidenciadas em substâncias cujas partículas variam entre 0,2 μm e 5nm (2×10^{-7} e 5×10^{-9} m). O papel de filtro comum retém partículas até um diâmetro de 10—20 μm ($1-2 \times 10^{-5}$ m), de modo que as soluções coloidais, da mesma forma que as soluções verdadeiras, passam através de um papel de filtro comum (a grandeza dos íons é da ordem de 0,1 nm = 10^{-10} m). O limite de observação sob o microscópio é em torno de 5—10 nm ($5-10 \times 10^{-9}$ m). Soluções coloidais não são, portanto, soluções verdadeiras. Um exame mais aprofundado mostra que elas não são homogêneas, mas consistem numa suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um líquido. Tal mistura é conhecida como um *sistema disperso;* o líquido (geralmente a água em análise qualitativa) é denominado *meio de dispersão,* e o colóide, de *fase dispersa.*

Uma conseqüência importante do tamanho diminuto das partículas numa solução coloidal é a relação superfície para volume ser extremamente grande. Os fenômenos que dependem da grandeza da superfície, tais como a adsorção, assumirão, portanto, um papel importante. O efeito do tamanho da partícula sobre a área da superfície torna-se evidente no seguinte exemplo: a área total de uma superfície de 1 ml de substância, em forma de um cubo de 1 cm de lado, é 6 cm^2. Quando está dividida em cubos de 10^{-6} cm (10^{-8} m), semelhante à maioria dos sistemas coloidais, a área da superfície total do mesmo volume de material é 6×10^{-6} cm^2.

Embora as partículas coloidais não possam ser separadas de outras de dimensões moleculares pelos papéis de filtro comuns — o melhor papel de filtro quantitativo retém partículas maiores que aproximadamente 1 μm de diâmetro — a separação pode ser realizada usando-se dispositivos especiais. O processo conhecido como *diálise* baseia-se no fato de que as substâncias numa solução verdadeira, desde que as moléculas não sejam muito grandes, possam atravessar as membranas de pergaminho ou colódio, enquanto as partículas coloidais são retidas. A separação também pode ser efetuada por *ultrafiltração*. Os papéis de filtro são impregnados com colódio, ou com gelatina subseqüentemente endurecida por formaldeído, reduzindo assim os poros o suficiente para reter as partículas de dimensão coloidal. O tamanho final dos poros depende do papel utilizado e da concentração da solução utilizada para impregná-lo. A solução é derramada sobre o filtro e a passagem do líquido é acelerada por sucção ou por pressão. Note-se que outros fatores (por exemplo, velocidades de difusão e adsorção), além do diâmetro dos poros, determinam se uma partícula específica passará ou não através de um ultrafiltro.

Os sistemas coloidais, que apresentam um líquido como meio de dispersão, são geralmente denominados *sóis* para distingui-los das soluções verdadeiras; a natureza do líquido é indicada por um prefixo, como hidrossol, alcoossol etc. O sólido produzido após a coagulação ou floculação de um sol foi originalmente denominado gel, mas esta expressão está agora restrita aos casos em que todo sistema forma um estado semi-sólido, sem que houvesse inicialmente qualquer líquido sobrenadante. Alguns autores utilizam o termo gel abrangendo precipitados gelatinosos, tais como os hidróxidos de alumínio e ferro (III), formados a partir de sóis, enquanto outros se referem a eles utilizando o termo *coagel*. O processo de dispersão de um sólido floculado ou gel (ou coagel) para a obtenção de uma solução coloidal é denominado *peptização*.

As soluções coloidais podem ser divididas, aproximadamente, em dois grupos principais: *liófobo* (grego, repulsa ao solvente) e *liófilo* (grego, afinidade pelo solvente); quando o meio de dispersão é a água, utilizam-se os termos: hidrófobo e hidrófilo. As principais propriedades de cada grupo estão resumidas na Tabela I.14, mas é preciso enfatizar que as distinções não são consideradas em termos absolutos, desde que os sóis de hidróxidos metálicos apresentem propriedades intermediárias.

As partículas coloidais em solução apresentam o fenômeno denominado *movimento browniano*, que pode ser observado no ultramicroscópio. Quando colocadas num campo elétrico, elas geralmente migram para um dos elétrodos, evidenciando que as partículas coloidais apresentam carga definida. Esta carga pode ser positiva ou negativa. Entre os sóis carregados negativamente,

Tabela I.14 Propriedades dos sistemas coloidais

Sóis hidrófobos	Sóis hidrófilos
1. A viscosidade dos sóis é semelhante à do meio. Ex.: sóis de metais, halogenetos de prata, hidróxidos metálicos e sulfato de bário.	1. A viscosidade é muito maior que a do meio; eles tendem a apresentar-se como uma massa gelatinosa, muitas vezes denominada gel (ou coagel). Ex.: sóis de ácido silícico, estanho (IV), gelatina, amidos e proteínas.
2. Uma quantidade comparativamente diminuta de um eletrólito produz floculação. A mudança, geralmente, é irreversível; a água não tem ação sobre o floculante.	2. Pequenas quantidades do eletrólito causam efeitos mínimos. Grandes quantidades podem causar precipitação ("efeito de salga"). A mudança é, em geral, reversível após a adição de água.
3. As partículas, normalmente, apresentam uma carga elétrica definida, que só pode ser mudada por processos especiais. As partículas migram em uma só direção num campo elétrico (cataforese e eletroforese).	3. As partículas mudam rapidamente sua carga, isto é, elas se apresentam carregadas positivamente em meio ácido e negativamente em meio básico. Também são conhecidas partículas não carregadas. As partículas podem migrar em uma das duas direções, ou não fazê-lo, no campo elétrico.
4. O ultramicroscópio revela partículas brilhantes em vigoroso movimento (movimento browniano).	4. Apresenta somente uma luz difusa quando observada no ultramicroscópio.
5. A tensão superficial é semelhante à da água.	5. A tensão superficial é, geralmente, mais baixa que a da água: freqüentemente, espumas são produzidas com rapidez.

incluem-se os de metais, enxofre, sulfetos metálicos, ácido silícico, ácido estânico, halogenetos de prata, gomas, amidos e determinados corantes ácidos, enquanto os sóis de hidróxidos metálicos e de certos corantes básicos normalmente possuem carga positiva.

A estabilidade de uma solução coloidal está intimamente associada à carga elétrica de suas partículas. Assim, na formação do sol de sulfeto de arsênio (III) por precipitação com gás sulfídrico em solução ligeiramente ácida, os íons sulfeto são de início adsorvidos (visto que cada precipitado apresenta a tendência de adsorver seus próprios íons) e, a fim de manter a eletroneutralidade da solução, uma quantidade equivalente de íons hidrogênio é então adsorvida. Deste modo, forma-se um duplo filme elétrico, em torno de cada partícula, com a parte positiva para o lado da solução. Como conseqüência, as partículas coloidais repelem-se, impedindo a formação de partículas maiores (microscópicas ou macroscópicas). Se esse duplo filme for destruído, o colóide coagula. Isto pode ser provocado, por exemplo, adicionando maiores quantidades de eletrólito à solução (*efeito de salga*). Os íons do eletrólito, quando em grandes concentrações, interferem na formação do duplo filme elétrico que circunda as partículas, que, portanto, não estão mais impossibilitadas de coagular. É provável que íons de carga oposta àqueles inicialmente adsorvidos sobre a superfície sejam necessários para a coagulação. A quantidade mínima de eletrólito necessária para haver floculação é denominada *valor de floculação* ou de *coagulação*. Determinou-se que este valor depende da valência dos íons de carga oposta àqueles nas partículas coloidais; quanto maior a valência, menor será o valor de coagulação; a

natureza dos íons apresenta também alguma influência. Se dois sóis de carga oposta são misturados, por exemplo, hidróxido de ferro (III) e sulfeto de arsênio (III), geralmente ocorre uma coagulação recíproca por causa da neutralização das cargas.

Tais observações são amplamente aplicáveis aos sóis hidrófobos. Os sóis hidrófilos, em geral, apresentam muito mais dificuldades à coagulação que os sóis hidrófobos. Se uma quantidade reduzida de um sol hidrófilo (de preferência, mas não necessariamente, com a mesma carga), como a gelatina, é adicionada a um sol hidrófobo, como o de ouro, este último parece ficar fortemente protegido contra a ação floculante dos eletrólitos. É possível que as partículas de sol liófilo sejam adsorvidas pelo sol liófobo e cedam suas propriedades a este último. A substância hidrófila é conhecida como *colóide protetor.* Temos assim uma explicação para a relativa estabilidade dos, de outro modo, instáveis sóis de ouro (ou outro metal nobre), produzida pela adição de um pouco de gelatina ou sais dos ácidos protálbicos ou lisálbicos (sendo estes últimos obtidos pela hidrólise alcalina da albumina). Por esta razão, a matéria orgânica que poderia formar um colóide protetor, geralmente, é destruída antes de prosseguir com uma análise.

Durante a coagulação de um colóide por um eletrólito, o íon de carga oposta à do colóide é adsorvido em grau variável sobre a superfície; quanto maior a valência do íon, mais fortemente será adsorvido. Em qualquer caso, haverá uma contaminação do precipitado por adsorção superficial. Após a lavagem do precipitado com água, parte do eletrólito adsorvido é removida, podendo surgir uma nova dificuldade. A concentração do eletrólito no líquido sobrenadante pode cair abaixo do valor de coagulação e o precipitado retornará à solução coloidal. Isso pode ser evitado pela lavagem do precipitado com um eletrólito apropriado.

As propriedades adsorventes dos colóides encontram alguma aplicação no processo analítico, como na remoção de fosfatos pelo ácido metaestânico na presença de ácido nítrico (Seção **V.13**), e na formação de lacas coloidais com hidróxidos metálicos coloidais e certos corantes solúveis (Seção **III.23** e **III.35** para alumínio e magnésio, respectivamente). Há, no entanto, certa evidência de que a formação da laca pode apresentar parcialmente um caráter químico.

Os precipitados obtidos a partir de soluções diluídas ou muito concentradas formam cristais muito pequenos. Estes precipitados finos geralmente tornam-se filtráveis se permanecerem em repouso, por algum tempo, em contato com a água-mãe, de preferência, se a solubilidade o permitir, próximo ao ponto de ebulição da solução. A adição de papel de filtro macerado também é benéfica na filtração de precipitados coloidais. O papel de filtro macerado aumenta a velocidade de filtração pela retenção de parte do precipitado, evitando assim o entupimento dos poros do papel de filtro.

F. REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

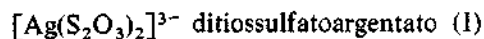
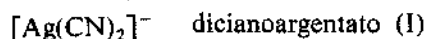
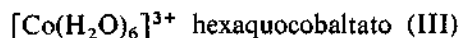
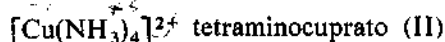
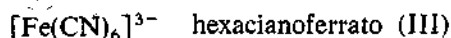
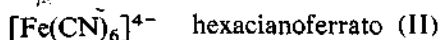
I.31 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS. Em análise qualitativa inorgânica, utilizam-se amplamente as reações que levam à formação de complexos: Um íon complexo (ou molécula) consta de um *átomo central (íon)* e vários *li-*

gantes intimamente acoplados a ele. As quantidades relativas desses componentes num complexo estável parecem seguir uma estequiometria bem definida, embora isso não possa ser interpretado dentro do conceito clássico de valência. O átomo central pode ser caracterizado pelo *número de coordenação*, um numeral inteiro, que indica o número de ligantes monodentados, que podem formar um complexo estável com um átomo central. Na maioria dos casos, o número de coordenação é 6 (como no caso de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}), às vezes 4 (Cu^{2+}, Cu^{+}, Pt^{2+}), podendo ainda ocorrer os números 2 (Ag^{+}) e 8 (alguns íons do grupo da platina).

O número de coordenação representa o número de espaços disponíveis em torno do átomo ou íon central na denominada esfera de coordenação, cada um dos quais pode ser ocupado por um ligante (monodentado). A disposição dos ligantes em torno do átomo central é simétrica. Assim, um complexo, cujo átomo central tenha um número de coordenação igual a 6, compreende um íon central no centro de um octaedro, enquanto os seis ligantes ocupam os espaços determinados pelos vértices do octaedro. Ao número de coordenação 4, normalmente, corresponde uma simetria tetraédrica, se bem que uma disposição plana (ou quase plana), onde o átomo central ocupe o centro de um quadrado e os quatro íons situem-se nos cantos, também seja comum.

Os íons inorgânicos simples e as moléculas, como NH_3, CN^-, Cl^-, H_2O, formam ligantes monodentados, isto é, um íon ou molécula ocupa um dos espaços disponíveis em torno do íon central na esfera de coordenação, mas também são conhecidos ligantes bidentados (como o íon dipiridila), tridentados e até tetradentados. Os complexos formados por ligantes dentados são, muitas vezes, denominados *quelatos*, nome originário do grego, que significa a pinça do caranguejo que morde um objeto como o ligante polidentado agarra o íon central. A formação de complexos quelatos é extensamente utilizada em análise química quantitativa (titulações complexométricas).[1]

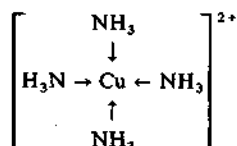
Fórmulas e nomes de alguns íons complexos:

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	hexacianoferrato (II)
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	hexacianoferrato (III)
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	tetraminocuprato (II)
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	tetracianocuprato (I)
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	hexaquocobaltato (III)
$[Ag(CN)_2]^{-}$	dicianoargentato (I)
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	ditiossulfatoargentato (I)

Desses exemplos, as regras de nomenclatura tornam-se evidentes. O átomo central (como Fe, Cu, Co, Ag) é seguido pela fórmula do ligante (CN, NH_3, H_2O, S_2O_3), com o número estequiométrico como índice (este número, no caso dos ligantes monodentados, é igual ao número de coordenação). A fórmula é encerrada entre colchetes [ ] e a carga do íon é colocada externamente. Quando se expressar concentração de complexos, usam-se as chaves

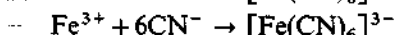
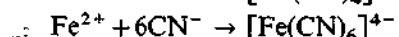
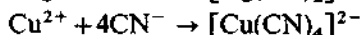
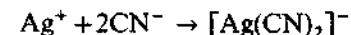
1. Cf. Vogel, A. I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3.ª ed., Longman, 1966, pp. 415 s.

{ } para evitar confusão. O nome do íon obedece à seqüência; numeral (grego), o nome do ligante, o nome do átomo central e seu número de oxidação (valência).

As regras clássicas da valência não se aplicam aos íons complexos. A fim de explicar as particularidades das ligações químicas nos íons complexos, foram desenvolvidas várias teorias. Por volta de 1893, A. Werner mencionou que, além das valências normais, os elementos possuem valências secundárias que são utilizadas quando se formam os íons complexos. Ele atribuiu direções a essas valências secundárias e explicou assim a existência de estereoisômeros, que, naquela ocasião, eram produzidos em grande quantidade. Mais tarde, G. N. Lewis (1916), quando estava descrevendo sua teoria das ligações químicas baseada na formação de um par de elétrons, explicou a formação dos complexos pela atração de um par integral de elétrons ao átomo central por um átomo ligante. Denomina-se *ligação doadora* e, às vezes, por uma seta, indicando o sentido em que se realiza a doação. Na fórmula estrutural do íon tetraminocuprato (II)

$$\left[\begin{array}{ccc} & NH_3 & \\ & \downarrow & \\ H_3N \rightarrow & Cu & \leftarrow NH_3 \\ & \uparrow & \\ & NH_3 & \end{array}\right]^{2+}$$

a seta indica que cada nitrogênio doa um par de elétrons ao íon cobre. Embora a teoria de Lewis ofereça uma explicação ampla da estrutura química em termos relativamente simples, um conhecimento mais profundo da natureza das ligações químicas tornava imprescindível a formulação de novas teorias. Entre estas, a *teoria do campo ligante* explica a formação de complexos, fundamentada na criação de um campo eletrostático pelo ligante coordenado em torno da esfera interna do átomo central. Este campo ligante ocasiona o deslocamento dos níveis de energia dos orbitais *d* do átomo central, o que, por sua vez, produz a energia responsável pela estabilização do complexo (energia de estabilização do campo ligante). Para um estudo mais minucioso da teoria do campo ligante, deve-se consultar a literatura específica.[1]

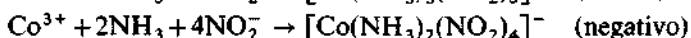
A carga de um íon complexo é o somatório das cargas de cada íon que forma o complexo:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$
$$Cu^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-}$$
$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Se moléculas neutras estão envolvidas como ligantes na formação de complexos, a carga do íon complexo permanece idêntica à do átomo central:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$
$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

1. Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1962, pp. 545 s.

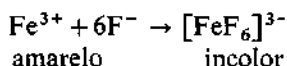
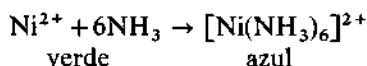
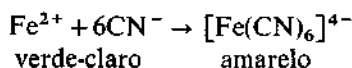
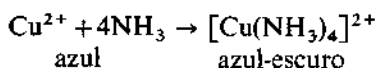
Complexos compostos com vários ligantes podem apresentar cargas bastante diferentes:

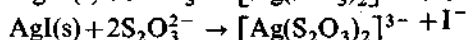
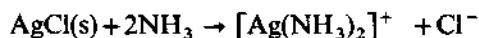
$$Co^{3+} + 4NH_3 + 2NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+ \quad \text{(positivo)}$$
$$Co^{3+} + 3NH_3 + 3NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_3(NO_2)_3] \quad \text{(neutro)}$$
$$Co^{3+} + 2NH_3 + 4NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^- \quad \text{(negativo)}$$

A formação de complexos na análise qualitativa inorgânica ocorre amiúde e é utilizada na separação ou identificação. Um dos mais freqüentes fenômenos que ocorre na formação de um íon complexo é uma *mudança de cor* na solução. Exemplos:

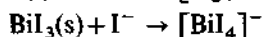
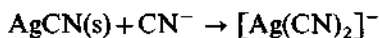
$$\underset{\text{azul}}{Cu^{2+}} + 4NH_3 \rightarrow \underset{\text{azul-escuro}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

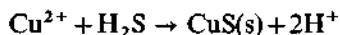
$$\underset{\text{verde-claro}}{Fe^{2+}} + 6CN^- \rightarrow \underset{\text{amarelo}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

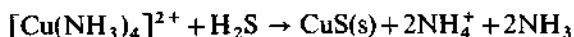
$$\underset{\text{verde}}{Ni^{2+}} + 6NH_3 \rightarrow \underset{\text{azul}}{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}$$

$$\underset{\text{amarelo}}{Fe^{3+}} + 6F^- \rightarrow \underset{\text{incolor}}{[FeF_6]^{3-}}$$

Um outro fenômeno importante, muitas vezes observado quando da formação de íons complexos, é um *aumento de solubilidade*. Muitos precipitados podem dissolver-se em decorrência da formação de complexos:

$$AgCl(s) + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$AgI(s) + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^-$$

A formação do complexo é responsável pela dissolução dos precipitados em excesso do reagente:

$$AgCN(s) + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$
$$BiI_3(s) + I^- \rightarrow [BiI_4]^-$$

Há diferenças na estabilidade dos complexos. Desta maneira, o sulfeto de cobre (II) pode ser precipitado a partir de íons cobre com gás sulfídrico:

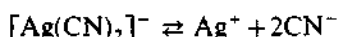
$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS(s) + 2H^+$$

O mesmo precipitado pode ser formado se o gás sulfídrico for introduzido numa solução azul-escura de íons tetraminocuprato (II):

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2S \rightarrow CuS(s) + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

Da solução incolor de íons tetracianocuprato (I), $[Cu(CN_4]^{3-}$, no entanto, o gás sulfídrico não precipita o sulfeto de cobre, indicando que o complexo tetraciano é mais estável que o complexo tetramina. Por outro lado, os íons cádmio (II) podem formar tanto o complexo tetramina $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ como o tetraciano $[Cd(CN)_4]^{2-}$, mas o gás sulfídrico pode precipitar o sulfeto de cádmio amarelo de ambas as soluções, embora o sul-

feto de cádmio seja mais solúvel que o sulfeto de cobre (I) (cf. Tabela I.12). Este fato indica que o complexo tetracianocadmiato (II), $[Cd(CN)_4]^{2-}$, é menos estável que o tetracianocuprato (I), $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

I.32 ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS. Na seção anterior, várias alusões foram feitas às diferentes estabilidades dos complexos. A fim de se conseguir mais comparações e definições quantitativas, devemos encontrar um processo que expresse a estabilidade dos complexos. O problema é, em vários aspectos, semelhante ao da expressão da força relativa de ácidos e bases. Isto foi conseguido com base nas constantes de dissociação (cf. Seção **I.16**), obtidas pela aplicação da lei da ação das massas sobre os equilíbrios de dissociação. Um princípio semelhante pode ser aplicado aos complexos.

Consideremos o complexo dicianoargentato (I), $[Ag(CN)_2]^-$ Este íon se dissocia em íons prata e cianeto:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$$

O fato de que essa dissociação ocorre pode ser comprovado experimentalmente. Os íons prata (que são o produto dessa dissociação) podem ser precipitados pelo gás sulfídrico como sulfeto de prata, Ag_2S, e também a prata metálica pode ser depositada em uma solução no cátodo por meio de eletrólise (observe que o íon dicianoargentato, que apresenta carga negativa, se move para o ânodo durante a eletrólise). Aplicando-se a lei da ação das massas a essa dissociação, podemos expressar a constante de dissociação ou constante de instabilidade como:

$$K = \frac{[Ag^+] \times [CN^-]^2}{\{[Ag(CN)_2]\}}$$

A constante tem o valor de $1{,}0 \times 10^{-21}$ a uma temperatura ambiente. Observando-se esta expressão, torna-se evidente que se os íons cianeto estão em excesso, a concentração de íon prata em solução deve ser muito pequena. Quanto menor for o valor da constante de instabilidade, mais estável será o complexo e vice-versa. Uma relação de constantes de instabilidade (importantes em análise qualitativa inorgânica) é representada na Tabela I.15.

É interessante comparar tais valores e predizer o que pode ocorrer se, a uma solução que contenha o íon complexo, for adicionado um reagente, o qual, sob condições normais, iria formar um precipitado com o íon central. É óbvio que quanto mais elevada for a constante de instabilidade, maior será a concentração do íon central livre (íons metálicos) em solução e, portanto, o mais provável é que o produto das concentrações dos íons em solução excederá o valor do produto de solubilidade do precipitado e, assim, o precipitado começará a se formar. Quanto menor for o produto de solubilidade, mais provável será a efetiva formação de precipitado.

Da mesma maneira, pode ser feita uma avaliação da possibilidade de dissolução de um precipitado existente pela ação de um agente complexante. Obviamente, quanto mais estável o complexo, mais provável será a dissolução do precipitado. Por outro lado, quanto menor for a solubilidade do precipitado, mais difícil será um agente complexante apropriado para dissolvê-lo.

Pode-se fazer predições firmes à base de cálculos simples. Os seguintes exemplos ilustram como orientar esses cálculos.

Exemplo 23. Uma solução contém íons tetracianocuprato (I),

Tabela I.15 Constantes de instabilidade de íons complexos

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	$6,8 \times 10^{-3}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	$1,0 \times 10^{-18}$
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$1,0 \times 10^{-21}$
$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftharpoons Cu^+ + 4CN^-$	$5,0 \times 10^{-28}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	$4,6 \times 10^{-14}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,5 \times 10^{-7}$
$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	$1,4 \times 10^{-17}$
$[CdI_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4I^-$	5×10^{-7}
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6,0 \times 10^{-17}$
$[HgI_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4I^-$	$5,0 \times 10^{-31}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4CN^-$	$4,0 \times 10^{-42}$
$[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4SCN^-$	$1,0 \times 10^{-22}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$2,2 \times 10^{-34}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	$1,3 \times 10^{-5}$
$[I_3]^- \rightleftharpoons I^- + I_2$	$1,4 \times 10^{-2}$
$[Fe(SCN)]^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$	$3,3 \times 10^{-2}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	$2,6 \times 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	2×10^{-17}

$[Cu(CN)_4]^{3-}$, e tetracianocadmiato (II), $[Cd(CN)_4]^{2-}$, sendo a concentração de ambos 0,5M. A solução apresenta pH=9 e contém 0,1 mol ℓ^{-1} de íons cianeto livres. Pode-se precipitar desta solução o sulfeto de cobre (I), Cu_2S, e/ou sulfeto de cádmio, CdS, adicionando-se gás sulfídrico?

Na Tabela I.12, encontramos os produtos de solubilidade:

$$K_s(Cu_2S) = 2 \times 10^{-47}$$
$$K_s(CdS) = 1,4 \times 10^{-28}$$

e na Tabela I.15 encontramos as constantes de instabilidade:

$$K_1 = \frac{[Cu^+][CN^-]^4}{\{[Cu(CN)_4]^{3-}\}} = 5 \times 10^{-28} \quad \text{(I)}$$

e

$$K_2 = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{\{[Cd(CN)_4]^{2-}\}} = 1,4 \times 10^{-17} \quad \text{(II)}$$

Calculemos as concentrações dos diversos componentes na solução. Sendo a concentração hidrogeniônica 10^{-9} mol ℓ^{-1}, podemos expressar a concentração do íon sulfeto como (cf. Seção **I.28**):

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-23}}{(10^{-9})^2} = 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Devido aos baixos valores das constantes de instabilidade, os complexos estão praticamente não dissociados, portanto, a concentração de ambos os íons complexos é 0,5 mol ℓ^{-1}. Sendo a concentração dos íons cianeto 10^{-1} mol ℓ^{-1}, podemos expressar a concentração dos íons metálicos livres, de acordo com (I) e (II), por:

$$[Cu^+] = \frac{K_1 \times \{[Cu(CN)_4]^{3-}\}}{[CN^-]^4} = \frac{5 \times 10^{-28} \times 0,5}{(10^-)^4}$$
$$= 2,5 \times 10^{-24} \text{ mol } \ell^{-1}$$

e

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_2 \times \{[Cd(CN)_4]^{2-}\}}{[CN^-]^4} = \frac{1,4 \times 10^{-17} \times 0,5}{(10^{-1})^4}$$
$$= 7 \times 10^{-14} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Comparemos agora os produtos das concentrações com os produtos de solubilidade. Para cobre (I), temos:

$$[Cu^+]^2 \times [S^{2-}] = (2,5 \times 10^{-24})^2 \times 10^{-5} = 6,25 \times 10^{-53}$$

Como $6,25 \times 10^{-53} < K_s(Cu_2S)$, é óbvio que o sulfeto de cobre (I) não será precipitado em tais circunstâncias. Da mesma forma, teremos para o íon cádmio:

$$[Cd^{2+}] \times [S^{2-}] = 7 \times 10^{-14} \times 10^{-5} = 7 \times 10^{-19}$$

Como $7 \times 10^{-19} > K_s(CdS)$, as concentrações dos íons são maiores que o permitido pelo produto de solubilidade; portanto, o sulfeto de cádmio (II) será precipitado a partir dessa solução.

Tal diferença no comportamento dos íons cobre e cádmio é utilizada na separação de ambos. Em primeiro lugar, adiciona-se um excesso de amônia à solução, até que o complexo tetramina de cobre (II) e o de cádmio estejam formados (podem precipitar os hidróxidos de outros íons). Adiciona-se, então, cianeto de potássio até que os complexos tetraciano sejam formados e, concomitantemente, haja redução dos íons cobre (II) a cobre (I). A coloração de um azul intenso dos íons tetraminocuprato (II) (que serve como teste para o cobre) desaparece, e obtém-se uma solução incolor. Se introduzirmos agora gás sulfídrico na solução, forma-se o precipitado amarelo de sulfeto de cádmio (II), ficando assim evidenciada a presença do íon cádmio. Por filtração, separa-se o cobre do cádmio.

Exemplo 24. Que acontece se adicionarmos (*a*) amônia e (*b*) cianeto de potássio a uma mistura que contenha 0,1432 g de cloreto de prata e 0,2348 g de iodeto de prata? O volume final da solução é 100 ml e as concentrações de amônia e cianeto de potássio são 2 mol ℓ^{-1} e 0,05 mol ℓ^{-1}, respectivamente.

Pela comparação das massas moleculares relativas do AgCl (143,2) e AgI (234,8) com os pesos efetivos, observamos que a quantidade de cada precipitado é 10^{-3} mol; se, portanto, eles se dissolvem completamente em 100 ml da solução, a concentração de íons cloreto e iodeto será 10^{-2} mol ℓ^{-1}. Das reações estequiométricas da dissociação, que conduzem à formação dos íons complexos $[Ag(NH_3)_2]^+$ e $[Ag(CN)_2]^-$, segue-se que suas concentrações naquelas soluções também serão 10^{-2} mol ℓ^{-1}. As constantes de instabilidade desses íons complexos, de acordo com a Tabela I.15, são:

$$K_1 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = 6,8 \times 10^{-8} \quad \text{(III)}$$

e

$$K_2 = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{\{[Ag(CN)_2]^-\}} = 1 \times 10^{-21} \quad \text{(IV)}$$

A Tabela I.12 apresenta os produtos de solubilidade do AgCl e AgI:

$$K_s(\text{AgCl}) = 1{,}5 \times 10^{-10}$$

e

$$K_s(\text{AgI}) = 0{,}9 \times 10^{-16}$$

Com esses dados, podemos resolver os problemas.

a) Se adicionarmos amônia, teremos as concentrações:

$$[\text{NH}_3] = 2 \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$\{[\text{Ag(NH}_3)_2]^+\} = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$

A concentração dos íons de prata livres pode ser calculada a partir da equação (III):

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_1\{[\text{Ag(NH}_3)_2]^+\}}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{6{,}8 \times 10^{-8} \times 10^{-2}}{2^2} = 1{,}7 \times 10^{-10} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Se os precipitados fossem completamente dissolvidos, as concentrações de íons cloreto e iodeto seriam:

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Comparando os produtos das concentrações com os produtos de solubilidade, temos:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1{,}7 \times 10^{-10} \times 10^{-2} = 1{,}7 \times 10^{-12} < K_s(\text{AgCl})$$

Assim, o cloreto de prata se dissolverá em amônia. Temos também:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 1{,}7 \times 10^{-10} \times 10^{-2} = 1{,}7 \times 10^{-12} > K_s(\text{AgI})$$

Esse resultado indica que o iodeto de prata não se dissolve em amônia (se bem que alguns íons prata sejam complexados). Esses resultados concordam com dados experimentais.

b) Um procedimento semelhante pode ser aplicado para o caso do cianeto. Neste caso:

$$[\text{CN}^-] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$\{[\text{Ag(CN)}_2]^-\} = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$
$$[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$$

A partir da equação (IV), podemos calcular a concentração de íons prata livres:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_2\{[\text{Ag(CN)}_2]^-\}}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{10^{-21} \times 10^{-2}}{(5 \times 10^{-2})^2} = 4 \times 10^{-21} \text{ mol } \ell^{-1}$$

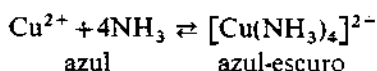
Comparando os produtos das concentrações iônicas com os produtos de solubilidade, temos:

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 4 \times 10^{-21} \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-23} < K_s(\text{AgCl})$$
$$[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 4 \times 10^{-21} \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-23} < K_s(\text{AgI})$$

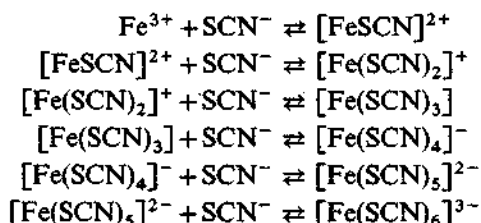
observa-se que essas concentrações são menores que as "permitidas" pelo produto de solubilidade para uma solução saturada desses halogenetos de prata. Conseqüentemente, ambos os precipitados se dissolverão em cianeto de potássio. Esse desenvolvimento pode ser verificado experimentalmente.

I.33 APLICAÇÃO DOS COMPLEXOS EM ANÁLISE QUALITATIVA INORGÂNICA. A formação de complexos apresenta dois campos importantes de aplicação em análise qualitativa inorgânica:

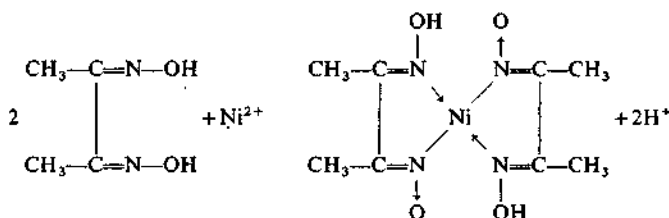
a) Testes específicos para íons. Algumas reações, conduzindo à formação de complexos, podem ser utilizadas como testes específicos para íons. Temos assim uma reação específica e muito sensível para identificação do cobre pela amônia, quando se forma o tetraminocuprato azul-escuro:

$$\underset{\text{azul}}{Cu^{2+}} + 4NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{azul-escuro}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

somente o níquel apresentaria uma reação semelhante, formando o íon hexaminoniquelato (II), $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. No entanto, com alguma prática, cobre e níquel podem ser diferenciados entre si.

Outra aplicação importante é o teste para íons ferro (III) com tiocianato (sulfocianeto). Em meio ligeiramente ácido, forma-se uma coloração de um vermelho intenso, devido à formação gradual dos seguintes complexos:

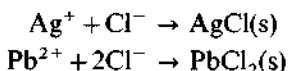
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [FeSCN]^{2+}$$
$$[FeSCN]^{2+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_2]^+$$
$$[Fe(SCN)_2]^+ + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_3]$$
$$[Fe(SCN)_3] + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_4]^-$$
$$[Fe(SCN)_4]^- + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_5]^{2-}$$
$$[Fe(SCN)_5]^{2-} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

De todos esses, $[Fe(SCN)_3]$ é um não-eletrólito, e pode ser facilmente extraído por éter ou álcool amílico. Os complexos com cargas positivas são cátions e, numa eletrólise, encaminham-se para o cátodo, enquanto aqueles com cargas negativas são aníons e dirigem-se ao ânodo. Esta reação é específica para íons ferro (III); até mesmo os íons ferro (II) não reagem com o tiocianato. Na realidade, este teste é, muitas vezes, utilizado na identificação do ferro (III), mesmo na presença dos íons ferro (II).

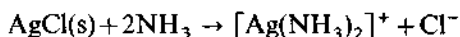
Alguns complexos são precipitados, como o precipitado vermelho brilhante formado pela reação entre os íons níquel (II) e dimetilglioxima:

$$2\ \begin{array}{l} CH_3{-}C{=}N{-}OH \\ \quad\ \ | \\ CH_3{-}C{=}N{-}OH \end{array} + Ni^{2+} \rightarrow \begin{array}{ccccc} & & OH & & O \\ & & | & & \uparrow \\ CH_3{-}C & = & N & & N{=}C{-}CH_3 \\ | & & & \searrow\ \ \swarrow & | \\ | & & & Ni & | \\ | & & & \swarrow\ \ \nwarrow & | \\ CH_3{-}C & = & N & & N{=}C{-}CH_3 \\ & & \downarrow & & | \\ & & O & & OH \end{array} + 2H^+$$

(As setas representam ligações coordenadas.) Essa reação é específica e sensível para níquel, se conduzida sob adequadas circunstâncias experimentais (cf. Seção **III.27**).

b) Mascaramento. Ao testarmos um íon específico com algum reagente, podem ocorrer interferências devido à presença de outros íons na solução, que também reagem com o reagente. Em alguns casos, é possível evitar essa interferência pela adição de reagentes denominados agentes de mascaramento, que formam complexos estáveis com os íons interferentes. Não há necessidade de uma separação física dos íons envolvidos e, portanto, o tempo empregado no ensaio pode ser reduzido consideravelmente. Um exemplo clássico de mascaramento anteriormente citado: no teste do cádmio com gás sulfídrico, o cobre pode ser mascarado por meio de íons cianeto (cf. Seção **I.31** e também *Exemplo* 23 da Seção **I.32**). Um outro exemplo do uso do mascaramento é a adição de reagentes orgânicos contendo grupos hidroxila (como ácido tartárico ou ácido cítrico) às soluções contendo íon ferro (III) ou cromo (III), para evitar a precipitação de seus hidróxidos. Tais soluções podem, então, tornar-se alcalinas sem o perigo destes metais serem hidrolisados, permitindo que sejam testados outros íons.

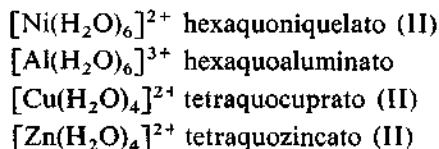
O mascaramento também pode ser alcançado pela dissolução de precipitados ou pela dissolução seletiva de um precipitado como parte de uma mistura. Assim, ao analisarmos o chumbo na presença de prata, produzimos uma mistura de precipitados de cloreto de chumbo e de prata:

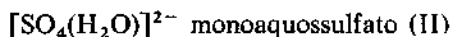
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2(s)$$

Se adicionarmos amônia, dissolveremos o cloreto de prata sob a forma de íons diaminoargentato:

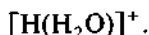
$$AgCl(s) + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

enquanto o cloreto de chumbo (arrastando algum hidróxido de chumbo) permanece como um precipitado branco. Desta forma, sem qualquer teste subseqüente, confirma-se a presença do chumbo.

I.34 OS MAIS IMPORTANTES COMPLEXOS UTILIZADOS EM ANÁLISE QUALITATIVA. Em análise qualitativa inorgânica, os complexos (íons ou moléculas) são freqüentemente encontrados. Os mais importantes são:

a) Aquocomplexos. A maioria dos íons comuns está em solução aquosa (e alguns também em estado cristalino) sob a forma de aquocomplexos. Tais íons são:

$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ hexaquoniquelato (II)
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ hexaquoaluminato
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ tetraquocuprato (II)
$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ tetraquozincato (II)

Alguns aníons, como o sulfato, também formam aquocomplexos:

$[SO_4(H_2O)]^{2-}$ monoaquossulfato (II)

O íon hidrônio H_3O^+ é, na realidade, um aquocomplexo e pode ser expresso por:

$$[H(H_2O)]^+.$$

Observe que a fórmula do sulfato de cobre sólido pentahidratado, por exemplo, deveria ser expressa com maior precisão como $[Cu(H_2O)_4]$ $[SO_4(H_2O)]$. A fórmula comum, $CuSO_4.5H_2O$, não se ajusta ao fato de que existem dois tipos diferentes de moléculas de água (cobre-água e sulfato-água) na estrutura cristalina. Este fato pode ser facilmente explicado. Por aquecimento, liberamos em primeiro lugar as quatro moléculas de água, a uma temperatura de 120°C, da rede cristalina do sulfato de cobre, ao passo que a quinta molécula somente será removida a uma temperatura muito mais alta, 240°C.

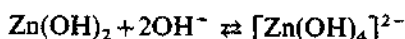
A despeito da existência desses aquocomplexos, normalmente ignoramos, nas fórmulas e equações, as moléculas de água coordenadas. Assim, em vez de usar a fórmula mencionada, escreveremos simplesmente Ni^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, SO_4^{2-} e H^+, a menos que a formação ou decomposição do aquocomplexo assuma um significado especial na reação química.

b) Aminocomplexos. Estes já foram mencionados. São formados pela adição de um excesso de amônia a certos íons metálicos. Tais complexos são:

$[Ag(NH_3)_2]^+$ diaminoargentato (I)
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ tetraminocuprato (II)
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ hexaminocobaltato (II)

Esses íons existem apenas em *p*H alto (>8); são decompostos pela adição de ácidos minerais.

c) Hidroxocomplexos (hidróxidos anfotéricos). Certos precipitados de hidróxidos metálicos, como o hidróxido de zinco $Zn(OH)_2$, podem ser dissolvidos pela adição de ácidos ou bases, isto é, eles apresentam ambos os caracteres: ácido e básico. Por isso, tais precipitados são muitas vezes denominados *hidróxidos anfotéricos.* Enquanto sua dissolução no ácido origina a formação de um aquocomplexo do próprio metal, que, por sua vez, é encarado como um simples íon metálico (como Zn^{2+}), a dissolução em excesso de base é devida, na realidade, à formação de hidroxicomplexo, como no caso:

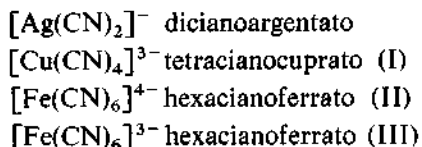
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$

O íon tetrahidroxizincato (II) é, às vezes (principalmente em textos mais antigos), representado como sendo o aníon zincato, ZnO_2^{2-} Outros hidroxicomplexos semelhantes solúveis são:

$[Pb(OH)_4]^{2-}$ tetrahidroxiplumbato (II)
$[Sn(OH)_4]^{2-}$ tetrahidroxiestanato (II)
[mas$[Sn(OH)_6]^{2-}$ hexahidroxiestanato (IV)
$[Al(OH)_4]^-$ tetrahidroxialuminato

Alguns desses são aquohidroxicomplexos mistos, e suas fórmulas adequadas são: $[Pb(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(H_2O)_2(OH)_4]^{2-}$ e $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, respectivamente.

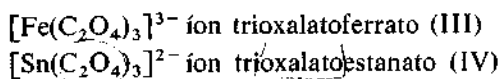
d) Complexos de halogenetos. Os íons halogenetos são freqüentemente coordenados aos íons metálicos, formando halogenetos complexos. Se, por exemplo, um excesso de ácido clorídrico for adicionado a uma solução que contenha íons ferro (III), numa concentração adequadamente elevada, esta solução passa a apresentar uma coloração amarela. Tal mudança de coloração (ou intensificação da cor) é devida à formação do hexacloroferrato (III), $[FeCl_6]^{3-}$. O precipitado de cloreto de prata pode ser dissolvido em ácido clorídrico concentrado, pela formação de íons dicloroargentato (I), $[AgCl_2]^-$. Um excesso de iodeto de potássio dissolve o precipitado preto de iodeto de bismuto, BiI_3, pela formação do íon tetraiodobismutato (III), $[BiI_4]^-$. Alguns fluoretos complexos são especialmente estáveis, como os íons hexafluoraluminato $[AlF_6]^{3-}$, hexafluorferrato incolor (III) $[FeF_6]^{3-}$ e o hexafluorzirconato (IV) $[ZrF_6]^{2-}$. Por essa razão, o fluor é muitas vezes utilizado como agente mascarante em análise qualitativa e quantitativa.

e) Complexos de cianetos e tiocianatos. Os íons cianeto formam complexos estáveis com vários metais. Tais complexos são:

$[Ag(CN)_2]^-$ dicianoargentato
$[Cu(CN)_4]^{3-}$ tetracianocuprato (I)
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ hexacianoferrato (II)
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ hexacianoferrato (III)

Observe que no $[Cu(CN)_4]^{3-}$ o cobre é monovalente. O cianeto é muitas vezes utilizado como agente mascarador. No *Exemplo 23*, foi analisado seu uso como agente mascarador do cobre na identificação do cádmio.

O tiocianato é utilizado em alguns casos para detecção de íons. Sua reação com o íon ferro (III) é característica e pode ser empregada na detecção de ambos. A coloração de um vermelho intenso observada é devida à formação de um número de íons tiocianatoferrato (III) e também de moléculas neutras de $[Fe(SCN)_3]$. O complexo azul de tetratiocianatocobaltato (II), $[Co(SCN)_4]^{2-}$, é utilizado algumas vezes na detecção do cobalto.

f) Complexos quelatos. Os ligantes na relação dos complexos de *a* a *e* são todos monodentados. Os ligantes polidentados, por sua vez são bastante comuns e formam complexos muito estáveis. Estes são denominados quelatos ou complexos quelatos. O oxalato é provavelmente o ligante bidentado mais simples e forma complexos quelatos, tais como:

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ íon trioxalatoferrato (III)
$[Sn(C_2O_4)_3]^{2-}$ íon trioxalatoestanato (IV)

Os oxiácidos, como o ácido cítrico ou tartárico, e polióis, como a sacarose, também são usados, principalmente como agentes mascarantes em análise qualitativa. A ação de alguns reagentes específicos, como α-α'-bipiridil para o ferro (II) e dimetilglioxima para o níquel (II), é também baseada na formação de complexos quelatos. Em análise quantitativa, a formação de quelatos é freqüentemente utilizada (titulações complexométricas).[1]

1. Cf. Vogel, A. I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3.ª ed., Longman, 1966, pp. 415 s.

G. REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO

I.35 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO. Todas as reações mencionadas nas seções anteriores foram reações de combinação de íons, onde o número de oxidação (valência) dos reagentes não mudava. Há, no entanto, reações nas quais há uma mudança no estado de oxidação, acompanhada por troca de elétrons entre os reagentes. Elas são denominadas *reações de óxido-redução* ou, abreviando, *reações redox*.

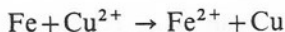
Historicamente falando, o termo oxidação era aplicado a processos onde o oxigênio era aceito por uma substância. Por sua vez, a redução era considerada um processo no qual o oxigênio era removido de um composto. Mais tarde, a aceitação do hidrogênio também foi chamada de redução e assim a perda de hidrogênio teve de ser denominada oxidação. Prosseguindo, outras reações, nas quais o oxigênio e o hidrogênio não eram envolvidos, tiveram de ser classificadas como oxidação ou redução até que uma definição mais ampla de oxidação e redução, baseada na liberação ou aceitação de elétrons, fosse elaborada. Antes de tentar definir esses termos mais precisamente, examinemos algumas dessas reações.[1]

a) A reação entre os íons ferro (III) e estanho (II) conduz à formação de ferro (II) e estanho (IV):

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Se essa reação for conduzida na presença de ácido clorídrico, o desaparecimento da coloração amarela (característica do Fe^{3+}) pode ser facilmente observado; o Fe^{3+} é *reduzido* a Fe^{2+} e o Sn^{2+} é *oxidado* a Sn^{4+}. O que acontece, na realidade, é que o Sn^{2+} doa elétrons para o Fe^{3+}, ocorrendo assim uma transferência de elétrons.

b) Se um fragmento de ferro (por exemplo, um prego) for colocado numa solução de sulfato de cobre, ele será revestido com metal vermelho de cobre, e a presença de ferro (II) pode ser detectada na solução. A reação que ocorre é a seguinte:

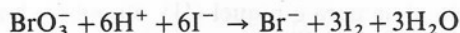
$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

Neste caso, o ferro metálico doa elétrons aos íons cobre (II). O Fe oxida-se a Fe^{2+} e o Cu^{2+} é reduzido a Cu.

c) A dissolução do zinco pelo ácido clorídrico também é uma reação de óxido-redução:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

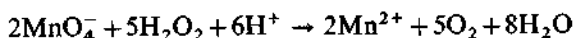
Os elétrons são recebidos pelo H^+, vindos do Zn; os átomos de hidrogênio sem carga combinam-se para formar moléculas de H_2 e são removidos da solução. No caso, o Zn é oxidado a Zn^{2+} e o H^+ é reduzido a H_2.

d) Em meio ácido, os íons bromato são capazes de oxidar o iodeto a iodo, sendo eles mesmos reduzidos a brometos:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6I^- \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

1. Nesta seção, somente reações de óxido-redução que tenham importância para a análise qualitativa serão consideradas. Outros processos, técnica ou historicamente importantes, tais como a combustão ou extração de metais, não serão tratados aqui, pois estão fora do escopo deste livro.

Não é tão fácil acompanhar a transferência de elétrons, neste caso, porque uma reação ácido-base (a neutralização do H^+ para H_2O) é sobreposta à fase redox. No entanto, pode-se observar que os sais íons iodeto perdem seis elétrons que, por sua vez, são recebidos por um único íon bromato.

e) Ainda mais complicada é a oxidação de peróxido de hidrogênio a oxigênio e água pelo permanganato que, por sua vez, se reduz a manganês (II).

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Um exame mais acurado (cf. Seção **I.36**) indica que, ao todo, dez elétrons são doados pelo peróxido de hidrogênio (cinco moléculas) para íons permanganato (dois) nesse processo. Observando-se os exemplos, podemos esboçar algumas conclusões e definir oxidação e redução pelas seguintes diretrizes:

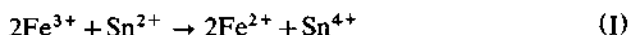
I) A oxidação é um processo que resulta na perda de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). Quando um elemento está sendo oxidado, seu estado de oxidação altera-se para valores mais positivos. O agente oxidante é aquele que aceita elétrons e é reduzido durante o processo. Tal definição de oxidação é bastante generalizada e, portanto, aplica-se também aos processos nos estados sólido, fundido e gasoso.

II) A redução é, por sua vez, um processo que resulta em ganho de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). Quando um elemento está sendo reduzido, seu estado de oxidação atinge valores mais negativos (ou menos positivos). O agente de redução é conseqüentemente aquele que perde elétrons e que se oxida no processo. Novamente, é uma definição bastante generalizada e aplica-se também aos processos nos estados sólido, fundido ou gasoso.

III) De todos os exemplos expostos, observa-se que a oxidação e a redução sempre ocorrem simultaneamente. Isso é bastante óbvio, visto que a liberação de elétron(s) por uma substância implica na recepção deste elétron por outra. Se considerarmos a oxidação de uma substância, devemos manter em mente que, necessariamente e na mesma ocasião, está havendo a redução de uma outra substância. É lógico, portanto, falarmos em reações de óxido-redução (ou reações redox), quando nos referimos a processos que envolvem transferência de cargas.

I.36 SISTEMAS REDOX (SEMICÉLULAS). Se bem que todas as reações de óxido-redução sejam baseadas em transferência de elétrons, isto nem sempre é imediatamente visualisado nas equações das reações. O processo pode ser melhor compreendido se for dividido em duas fases separadas, a oxidação de uma substância e a redução de outra. Vejamos os exemplos assinalados na seção anterior.

a) A reação entre os íons ferro (III) e estanho (II)

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad \text{(I)}$$

é formada pela redução dos íons ferro (III)

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} \qquad \text{(II)}$$

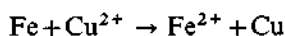
e pela oxidação dos íons estanho (II)

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^- \qquad \text{(III)}$$

Nessas fases, é necessário anotar o número exato de elétrons que são

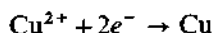
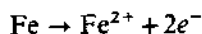
liberados ou tomados de forma a equilibrar as cargas. É fácil observar, a partir dessas fases, o que ocorre no prosseguimento da reação: os elétrons liberados pelo Sn^{2+} são recebidos pelo Fe^{3+}. Também se observa que a equação (I) é a soma de (II) e (III), sendo os elétrons cancelados durante o somatório.

b) A reação entre o ferro metálico e íons cobre

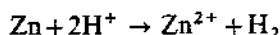
$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

consiste na redução do Cu^{2+}

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

e na oxidação do Fe

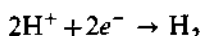
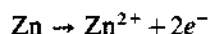
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

Os dois elétrons liberados pelo Fe foram aceitos pelo Cu^{2+}.

c) A dissolução do zinco por ácidos

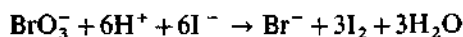
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

envolve a redução do H^+

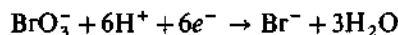
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

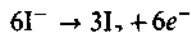
e a oxidação do Zn

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Novamente, os dois elétrons liberados pelo Zn foram aceitos pelo H^+.

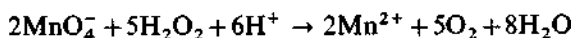
d) A reação entre bromato e iodeto

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6I^- \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

apresenta a redução do bromato

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

e a oxidação do iodeto

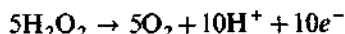
$$6I^- \rightarrow 3I_2 + 6e^-$$

e os elétrons liberados pelo iodeto são capturados pelos íons bromato.

e) Finalmente, a reação entre o permanganato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

é constituída pela redução do permanganato

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

e oxidação do peróxido de hidrogênio

$$5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 10H^+ + 10e^-$$

Os elétrons liberados pelo H_2O_2 foram aceitos pelo MnO_4^-.

De um modo geral, cada reação de óxido-redução deve ser encarada como o somatório das fases de oxidação e redução. Devemos enfatizar que essas fases individuais não podem subsistir isoladamente; cada fase de oxi-

dação exige uma fase de redução e vice-versa. As fases individuais de redução ou oxidação, que envolvem a liberação ou captura de elétrons, são às vezes denominadas *reações de semicélula* (ou simplesmente semicélulas), porque de suas reações podem ser construídas células galvânicas (baterias). Este último aspecto das reações de óxido-redução será examinado mais tarde (cf. Seção **I.39**).

Todas as reações de óxido-redução examinadas nos exemplos *a* a *e* se processam numa direção definida; por exemplo, Fe^{3+} pode ser reduzido pelo Sn^{2+}, mas o processo oposto, a oxidação do Fe^{2+} pelo Sn^{4+} não ocorre. É por isso que, em todas as reações, usamos uma seta unidirecional, incluindo também os processos de semicélula. Se, no entanto, examinarmos uma reação de semicélula isoladamente, podemos afirmar que normalmente ela é reversível.[1] Assim, enquanto o Fe^{3+} pode ser reduzido (por exemplo, pelo Sn^{2+}) a Fe^{2+}, também é fato que, por meio de um reagente apropriado (por exemplo, MnO_4^-), o Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+}. É lógico, portanto, expressar as reações de semicélula como um equilíbrio químico, que também envolve elétrons como:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (I)$$

e também

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+} \qquad (II)$$

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe \qquad (III)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu \qquad (IV)$$

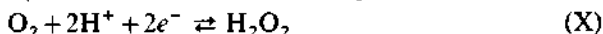
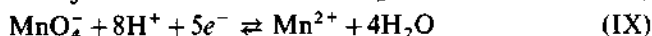
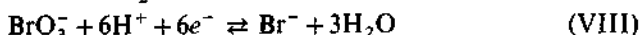
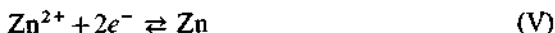
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn \qquad (V)$$

$$H^+ + e^- \rightleftarrows \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (VI)$$

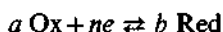
$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \qquad (VII)$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O \qquad (VIII)$$

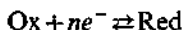
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (IX)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2O_2 \qquad (X)$$

As substâncias envolvidas nesse tipo de equilíbrio formam um *sistema redox*. Assim, podemos falar dos sistemas ferro (III)—ferro (II), estanho (IV)—estanho (II) ou permanganato—manganês (II), e assim por diante. Num sistema redox, portanto, uma forma oxidada e outra reduzida de uma substância estão em equilíbrio, no qual há um intercâmbio de elétrons (e, em alguns casos, de prótons). Praticamente, classificaremos os sistemas redox em duas categorias:

I) **Sistemas redox simples.** São aqueles nos quais somente elétrons são trocados entre as formas oxidadas e reduzidas da substância. Os sistemas acima mencionados de (I) a (VII) recaem nesta categoria. Geralmente, tais sistemas podem ser expressos pelo seguinte equilíbrio:

$$a\,\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows b\,\mathrm{Red}$$

1. Deve-se enfatizar, no entanto, que nem todas as reações de semicélula são, termodinamicamente falando, reversíveis (por exemplo, a oxidação do tiossulfato a tetrationato: $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$).

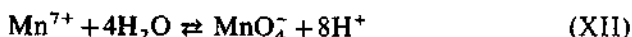
onde Ox e Red representam, respectivamente, a forma oxidada e reduzida da substância, *a* e *b* são coeficientes estequiométricos e *n* é o número de elétrons trocados. Se o número de moles em ambos os lados do equilíbrio for igual (isto é, $a = b$), teremos um sistema redox *homogêneo* como aqueles de (I) a (V); nos outros casos, como (VI) e (VII), ele é denominado *não-homogêneo*. Nos casos mais simples, $a = b = 1$, o sistema pode ser representado por:

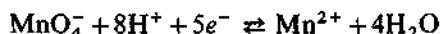
$$Ox + ne^- \rightleftarrows Red$$

II) **Sistemas combinados redox e ácido-base.** Envolvem não só a troca de elétrons, mas também prótons (íons hidrônio) são transferidos, como em qualquer sistema ácido-base. Os exemplos (VIII) a (X), acima mencionados, incluem-se nestes sistemas.

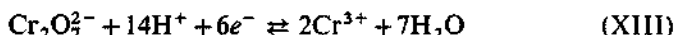
Tais sistemas são, na realidade, uma combinação da fase redox e da fase ácido-base. Consideremos, por exemplo, o sistema permanganato — manganês (II). Os elétrons liberados são captados pelos átomos de manganês. Sendo + 7 o número de oxidação (valência) do manganês no permanganato, podemos expressar a troca de elétrons por:

$$Mn^{7+} + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} \qquad (XI)$$

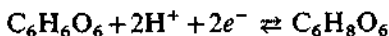
que representa realmente uma fase redox. Os íons Mn^{7+} são, no entanto, instáveis em água: eles se hidrolisam, na fase ácido-base, para formar os íons permanganato:

$$Mn^{7+} + 4H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8H^+ \qquad (XII)$$

A combinação dessas duas fases gera a seguinte equação, como em (IX):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

O sistema $MnO_4 - Mn^{2+}$ é homogêneo porque, a partir de um íon permanganato, forma-se um íon manganês (II); não há mudança no número de moles. Um sistema combinado redox e ácido-base (não-homogêneo) é, por exemplo, o sistema dicromato — cromo (III):

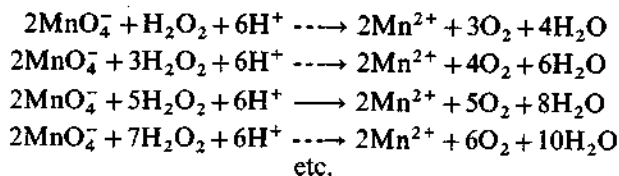
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (XIII)$$

Esse sistema é considerado não-homogêneo, porque, quando o $Cr_2O_7^{2-}$ é reduzido a Cr^{3+}, há um aumento no número de moles contendo cromo.

Convém lembrar que um sistema redox não consiste necessariamente em íons. Embora a maioria dos sistemas inorgânicos seja composta total ou parcialmente por íons, existem sistemas orgânicos redox com seu equilíbrio entre moléculas. O sistema redox ácido dehidroascórbico ($C_6H_6O_6$) e ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), por exemplo

$$C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows C_6H_8O_6$$

não contém íons (a não ser os de hidrogênio). Muitos outros sistemas orgânicos redox (como quinona — hidroquinona) seguem um modelo semelhante, com 2 prótons e 2 elétrons envolvidos. Muitos dos sistemas orgânicos redox são de fato irreversíveis; em tais casos, realmente, não se justifica o emprego de setas nos dois sentidos.

I.37 EQUILÍBRIO DAS EQUAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO. Na Seção **I.5**, foram apenas esboçados os métodos para equilibrar equações químicas, considerando-se que quem se dedica ao estudo da análise qualitativa inorgânica já estudou química elementar e está familiarizado com esses métodos. O equilíbrio de óxido-redução é, no entanto, uma tarefa um tanto mais difícil. A menos que se conheça o número de elétrons trocados no processo, pode-se facilmente ser induzido ao erro. Examinemos, por exemplo, a reação entre os íons permanganato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido. Mesmo sabendo que os produtos da reação são íons manganês (II), gás oxigênio e água, podemos obter uma equação incorreta. A equações

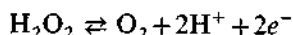
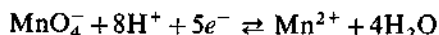
$$2MnO_4^- + H_2O_2 + 6H^+ \dashrightarrow 2Mn^{2+} + 3O_2 + 4H_2O$$
$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 + 6H^+ \dashrightarrow 2Mn^{2+} + 4O_2 + 6H_2O$$
$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$
$$2MnO_4^- + 7H_2O_2 + 6H^+ \dashrightarrow 2Mn^{2+} + 6O_2 + 10H_2O$$

etc.

estão formalmente corretas; os números de átomos e cargas são iguais em ambos os termos das equações. Na realidade, só uma delas (a terceira) está realmente correta e expressa, de modo adequado, a estequiometria do processo. Se examinarmos separadamente as fases de oxidação e redução, veremos que só a terceira equação produz número igual de elétrons nessas fases.

A fim de equilibrarmos as equações de óxido-redução, deveremos, portanto, determinar o número de elétrons liberados pelo agente redutor e capturados pelo agente oxidante. Isso pode ser facilmente realizado, se as equações de reação de semicélula do sistema redox envolvido forem conhecidas. No exemplo acima, considerando as duas equações de semicélula, temos:

$$H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

e

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

podemos observar, de início, que 5 moléculas de peróxido de hidrogênio liberam 10 elétrons que, por sua vez, serão captados por 2 íons permanganato. Desta relação, podemos equilibrar facilmente a equação.

Em geral, ao equilibrarmos uma equação de óxido-redução, devemos observar os seguintes passos:

1. Definir os produtos da reação.
2. Expressar as equações das reações de semicélula dos estágios de redução e oxidação.
3. Multiplicar cada equação de semicélula por um fator tal que ambas as equações contenham o mesmo número de elétrons.
4. Finalmente, somar essas equações e cancelar as substâncias que apareçam em ambos os termos da equação resultante.

Os seguintes exemplos podem servir como ilustrações:

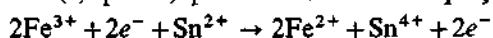
Exemplo 25. Escreva a reação que se processa entre Fe^{3+} e Sn^{2+}.

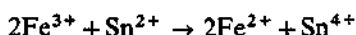
1. Devemos saber que os produtos da reação são Fe^{2+} e Sn^{4+}.
2. As reações de semicélula são:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad \text{(I)}$$

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e^- \qquad \text{(II)}$$

3. Se multiplicarmos (I) por 2, podemos somar as equações

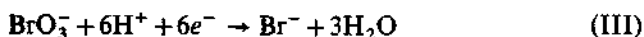
$$2Fe^{3+} + 2e^- + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} + 2e^-$$

que podem ser simplificadas:

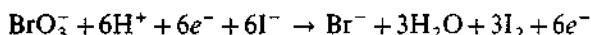
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Exemplo 26. Os íons bromato podem ser reduzidos pelos iodetos em meio ácido. Expresse a equação da reação.

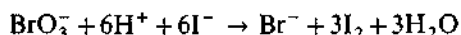
1. Sabemos que os produtos da reação são: íons brometo, iodo e, provavelmente, água.
2. Assim, expressamos as reações de semicélula por:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O \quad \text{(III)}$$

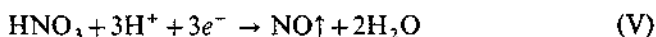
e

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad \text{(IV)}$$

3.—4. Somando (III) + 3 × (IV), teremos:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- + 6I^- \rightarrow Br^- + 3H_2O + 3I_2 + 6e^-$$

que, após a simplificação, se transforma em:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6I^- \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Exemplo 27. O sulfeto de cádmio precipitado pode ser dissolvido em ácido nítrico a quente. Expressemos a equação desta reação:

1. Quando o ácido nítrico atua como agente oxidante, forma-se o monóxido de nitrogênio (NO). O sulfeto de cádmio produz enxofre (a menos que o ácido esteja muito concentrado e quente), permanecendo os íons cádmio em solução. Novamente, é provável a formação de água.
2. A reação de semicélula do sistema ácido nítrico—óxido de nitrogênio é:

$$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O \quad \text{(V)}$$

Podemos considerar a oxidação do sulfeto de cádmio em dois estágios. Primeiro ocorre a dissociação do precipitado:

$$CdS\downarrow \rightleftarrows Cd^{2+} + S^{2-} \quad \text{(VI)}$$

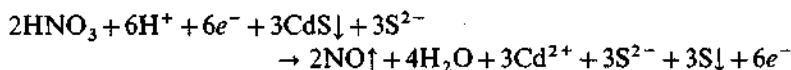
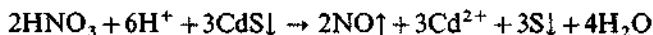
Essa dissociação torna-se completa com a remoção contínua dos íons S^{2-}, o que ocorre pela equação (VII). Segue-se a oxidação do S^{2-}:

$$S^{2-} \rightarrow S\downarrow + 2e^- \quad \text{(VII)}$$

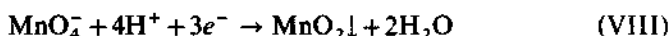
3.—4. O somatório de 2 × (V) + 3 × (VI) e 3× (VII) equilibra o número de elétrons nos dois termos da equação:

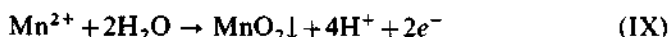
$$2HNO_3 + 6H^+ + 6e^- + 3CdS\downarrow + 3S^{2-} \rightarrow 2NO\uparrow + 4H_2O + 3Cd^{2+} + 3S^{2-} + 3S\downarrow + 6e^-$$

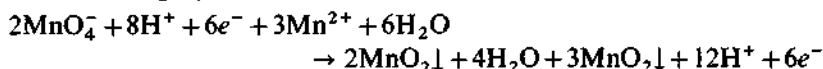
que, após a simplificação, redunda em:

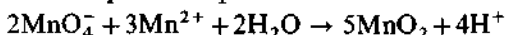
$$2HNO_3 + 6H^+ + 3CdS\downarrow \rightarrow 2NO\uparrow + 3Cd^{2+} + 3S\downarrow + 4H_2O$$

Exemplo 28. Numa solução ligeiramente ácida, quase neutra, os íons permanganato podem oxidar íons manganês (II). Expresse a equação da reação:

1. O produto da reação é um precipitado de dióxido de manganês.
2. A reação de semicélula da redução do permanganato é um processo de três elétrons:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O \qquad (VIII)$$

enquanto na oxidação do manganês (II) haverá liberação de 2 elétrons:

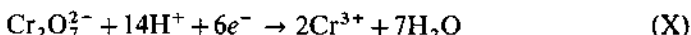
$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e^- \qquad (IX)$$

3.—4. Combinando 2 × (VIII) + 3 × (IX), obteremos 6 elétrons em cada termo da equação:

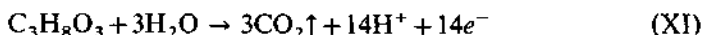
$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- + 3Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 4H_2O + 3MnO_2\downarrow + 12H^+ + 6e^-$$

Esta equação pode ser simplificada por:

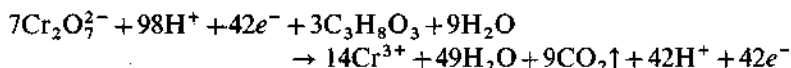
$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

Vale a pena observar que íons hidrogênio se formam durante a reação, e, se estes se acumularem a uma concentração superior, poderão inverter o processo. A fim de tornar a reação completa, a solução deve ser tamponada. A reação é utilizada na determinação titrimétrica do manganês, pelo método chamado Volhard-Wolff, utilizando óxido de zinco como tampão.

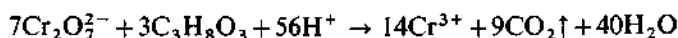
Exemplo 29. O glicerol $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$, ou simplesmente $C_3H_8O_8$ (glicerina), pode ser oxidado lentamente por íons dicromato em solução ácida a quente. Expresse a equação da reação:

1. Os produtos da reação são: CO_2, H_2O e íons Cr^{3+}.
2. A equação de semicélula da redução do dicromato é:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (X)$$

e a oxidação do glicerol produz 14 elétrons (observe que esta reação não é reversível):

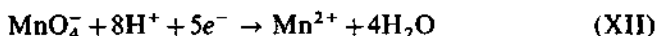
$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2\uparrow + 14H^+ + 14e^- \qquad (XI)$$

3. Considerando que (X) envolve 6 elétrons e que (XI) envolve 14, temos de determinar o mínimo múltiplo comum que é 42.
4. Desta forma, 7 × (X) + 3 × (XI) produzem 42 elétrons em cada termo:

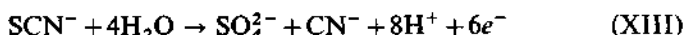
$$7Cr_2O_7^{2-} + 98H^+ + 42e^- + 3C_3H_8O_3 + 9H_2O \rightarrow 14Cr^{3+} + 49H_2O + 9CO_2\uparrow + 42H^+ + 42e^-$$

Não se deve estranhar os inusitadamente altos coeficientes estequiométricos. Após a simplificação, obtém-se uma equação bem menos complicada:

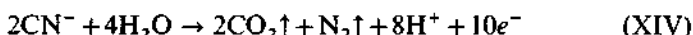
$$7Cr_2O_7^{2-} + 3C_3H_8O_3 + 56H^+ \rightarrow 14Cr^{3+} + 9CO_2\uparrow + 40H_2O$$

Exemplo 30. A oxidação do tiocianato pelo permanganato, em meio ácido, é utilizada em análise quantitativa. Descreva a equação da reação:

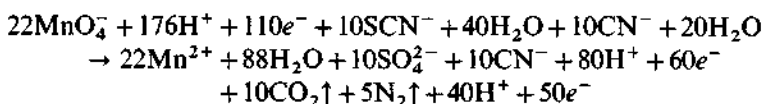
1. Os produtos da reação são: SO_4^{2-}, CO_2, N_2, Mn^{2+} e H_2O.

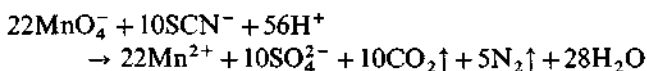
2. A equação de semicélula da redução do permanganato é bem conhecida:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (XII)$$

A oxidação do tiocianato é um processo um tanto complexo, que pode ser considerado em dois estágios separados. Inicialmente, formam-se os íons sulfato e cianeto:

$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + CN^- + 8H^+ + 6e^- \qquad (XIII)$$

No segundo estágio, os íons cianeto são oxidados a nitrogênio e dióxido de carbono:

$$2CN^- + 4H_2O \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 8H^+ + 10e^- \qquad (XIV)$$

3.—4. Um arranjo de 22 (XII) + 10 (XIII) + 5 (XIV) conduz ao mesmo número de elétrons em cada termo:

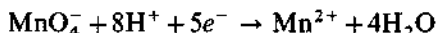
$$\begin{aligned} &22MnO_4^- + 176H^+ + 110e^- + 10SCN^- + 40H_2O + 10CN^- + 20H_2O \\ &\rightarrow 22Mn^{2+} + 88H_2O + 10SO_4^{2-} + 10CN^- + 80H^+ + 60e^- \\ &+ 10CO_2\uparrow + 5N_2\uparrow + 40H^+ + 50e^- \end{aligned}$$

Simplificando, temos a equação final:

$$\begin{aligned} &22MnO_4^- + 10SCN^- + 56H^+ \\ &\rightarrow 22Mn^{2+} + 10SO_4^{2-} + 10CO_2\uparrow + 5N_2\uparrow + 28H_2O \end{aligned}$$

É muito importante que os leitores deste livro adquiram conhecimento do mecanismo do equilíbrio das equações de óxido-redução. Um aprofundamento adicional poderá ser obtido, combinando os vários agentes oxidantes e redutores, mencionados nos *Exemplos 25* a *30*, para os quais as reações de semicélula podem ser facilmente tiradas das equações numeradas. Um cuidadoso estudo da Seção **I.38**, a seguir, também irá ajudar.

I.38 AGENTES IMPORTANTES DE OXIDAÇÃO E DE REDUÇÃO. Relacionaremos, a seguir, um grande número de reações de óxido-redução utilizadas na identificação de íons. Para fins de referência, um certo número dessas reações aparece neste capítulo, agrupadas por substâncias, que na prática são utilizadas como agentes de oxidação e redução.

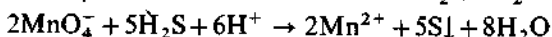
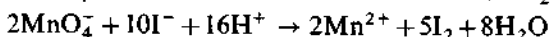
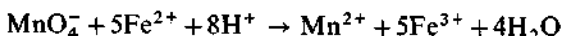
Permanganato de potássio, $KMnO_4$. É um sólido marrom-escuro, que produz uma solução violeta quando dissolvido em água, sendo esta uma característica dos íons permanganato. O permanganato de potássio é um forte agente oxidante que age diferentemente de acordo com o pH do meio.

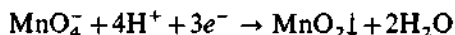
a) Em solução ácida, os íons permanganato são reduzidos, envolvendo 5 elétrons, modificando-se o número de oxidação do manganês de +7 para +2:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Algumas oxidações importantes devidas aos íons permanganato são:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

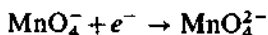
$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5S\downarrow + 8H_2O$$

b) Em solução neutra ou ligeiramente alcalina, o permanganato é reduzido a dióxido de manganês, sendo envolvidos no processo três elétrons, e o número de oxidação do manganês varia de + 7 para + 4:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O$$

O MnO_2 é um precipitado marrom. Como um exemplo de oxidação de sais de manganês (II), temos:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

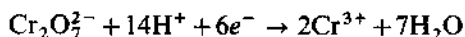
Como os íons H^+ formados poderiam inverter a reação, devem ser usados tampões. A reação é utilizada na determinação titrimétrica do manganês, empregando-se normalmente o ZnO como tampão.

c) Em soluções fortemente alcalinas (pH igual ou superior a 13), o permanganato pode ser reduzido a manganês, mecanismo que envolve somente um elétron:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

O número de oxidação do manganês no manganato é + 6. Os íons MnO_4^{2-} apresentam uma característica coloração verde. Quando o permanganato é aquecido na presença de álcalis, ocorre uma redução e libera-se oxigênio:

$$4MnO_4^- + 4OH^- \rightarrow 4MnO_4^{2-} + 2H_2O + O_2\uparrow$$

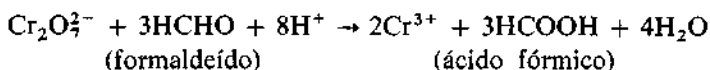
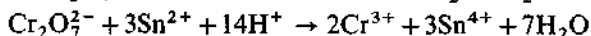
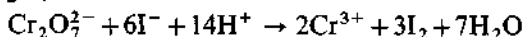
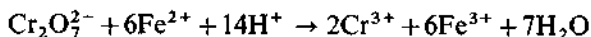
Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$. Este enérgico agente de oxidação é um sólido laranja avermelhado, que dá uma solução aquosa de coloração laranja. Em soluções fortemente ácidas, os íons dicromato são reduzidos a cromo (III):

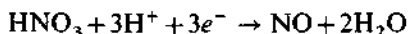
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

O número de oxidação do Cr varia de +6 para +3. A solução torna-se verde-clara, sendo a coloração devida aos íons Cr^{3+}. Eis algumas importantes oxidações com dicromato:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

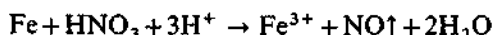
$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O$$

$$\underset{\text{(formaldeído)}}{Cr_2O_7^{2-} + 3HCHO} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + \underset{\text{(ácido fórmico)}}{3HCOOH} + 4H_2O$$

Ácido nítrico, HNO_3. A ação oxidante do ácido nítrico depende da concentração do ácido e da temperatura da solução. Normalmente, forma-se o óxido de nitrogênio num processo envolvendo três elétrons:

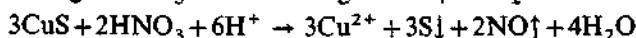
$$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

O NO é um gás incolor que reage rapidamente com o oxigênio da atmosfera, formando o dióxido de nitrogênio de cor marrom avermelhada:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad \text{(I)}$$

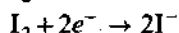
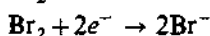
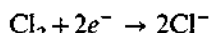
É instrutivo realizar uma oxidação desse tipo (por exemplo, a dissolução do ferro metálico) num frasco de boca estreita. Colocando ácido nítrico não muito concentrado (por exemplo, uma mistura 1+1 de ácido concentrado e água) sobre limalha de ferro, e aquecendo-se a mistura, pode-se observar que a dissolução produz um gás incolor, quando ainda no interior do frasco:

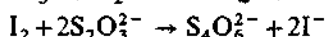
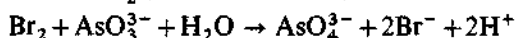
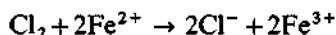
$$Fe + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

Sobre a boca do frasco, o gás, exposto ao oxigênio da atmosfera, torna-se marrom avermelhado, devido ao prosseguimento da reação (I).

O ácido nítrico concentrado ou semiconcentrado é, na maioria das vezes, utilizado para dissolver metais e precipitados, de acordo com as reações:

$$3Ag + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow 3Ag^+ + NO\uparrow + 2H_2O$$
$$3CuS + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Nas condições em que tais reações são conduzidas, o ácido nítrico está longe de ser completamente dissociado, podendo, portanto, utilizar-se a fórmula HNO_3 nas equações acima.

Os halogênios, Cl_2, Br_2 e I_2. A ação dos halogênios depende da conversão das moléculas eletricamente neutras dos halogênios em sua forma iônica, pela aceitação dos elétrons:

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$
$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$

O poder oxidante dos halogênios diminui com o aumento de sua massa atômica relativa. O iodo é um oxidante moderado, enquanto o íon iodeto muitas vezes atua como agente redutor. Eis algumas reações de oxidação com halogênios, utilizadas em análise qualitativa:

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Cl^- + 2Fe^{3+}$$
$$Br_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2Br^- + 2H^+$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Água-régia. A mistura de três volumes de HCl concentrado com um volume de HNO_3, denominada água-régia ou água real, é um agente oxidante enérgico, capaz de oxidar e dissolver metais nobres como o ouro e a platina. Sua ação é baseada na formação de cloro (livre):

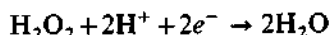
$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl\uparrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

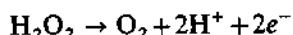
cuja equação é um tanto simplificada; na realidade, mais produtos são formados durante o processo. O cloreto de nitrosila, NOCl, é um dos produtos facilmente identificados. A ação oxidante do cloro é baseada no processo descrito na seção anterior. A dissolução do ouro pode ser expressa pela equação:

$$3HNO_3 + 9HCl + 2Au \rightarrow 3NOCl + 6Cl^- + 2Au^{3+} + 6H_2O$$

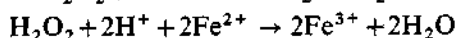
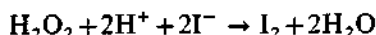
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2. Ainda que muitas vezes assinalado como forte agente oxidante, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado quer como

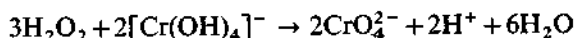
agente oxidante, quer como redutor. Sua ação oxidante é baseada numa reação envolvendo dois elétrons, que resulta na formação de água:

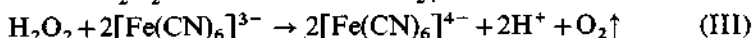
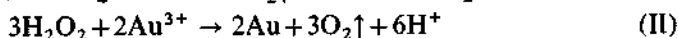
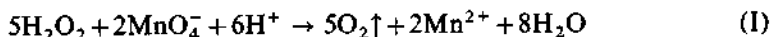
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

Como agente redutor, o peróxido de hidrogênio libera dois elétrons e forma-se gás oxigênio:

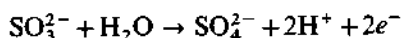
$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Sua participação nas reações redox depende da força relativa de oxidação ou redução do outro parceiro reagente e também do *p*H da solução.

Exemplos de *oxidação* por peróxido de hidrogênio em meio ácido:

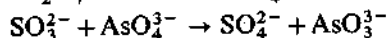
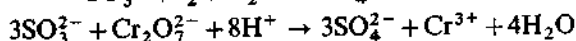
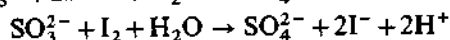
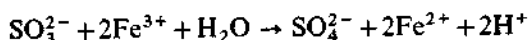
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Ele também pode agir como oxidante em meio alcalino. Uma solução alcalina contendo cromo (III) sob a forma de tetrahidroxicromato (III), $[Cr(OH)_4]^-$, pode ser oxidada a cromato (VI) pelo H_2O_2:

$$3H_2O_2 + 2[Cr(OH)_4]^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+ + 6H_2O$$

Também se encontram reações de *redução* pelo peróxido de hidrogênio, tanto em meio ácido (I) e (II), como em meio alcalino (III):

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (I)$$
$$3H_2O_2 + 2Au^{3+} \rightarrow 2Au + 3O_2\uparrow + 6H^+ \qquad (II)$$
$$H_2O_2 + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^+ + O_2\uparrow \qquad (III)$$

Dióxido de enxofre, SO_2, e ácido sulfuroso, H_2SO_3. O gás dióxido de enxofre, quando dissolvido em água, forma o ácido sulfuroso. É um forte agente redutor, tendo sua ação baseada na transformação dos íons sulfito em sulfato. O número de oxidação do enxofre muda de +4 para +6, visto que 2 elétrons são liberados no processo:

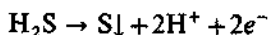
$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

Este reagente é, algumas vezes, empregado adicionando sulfito de sódio, Na_2SO_3, à solução acidificada que deverá ser reduzida.

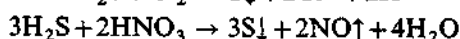
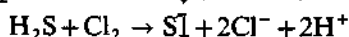
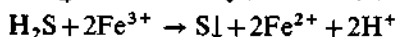
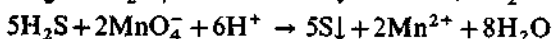
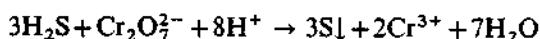
Eis algumas reduções com o SO_3^{2-}

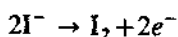
$$SO_3^{2-} + 2Fe^{3+} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+$$
$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$
$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3SO_4^{2-} + Cr^{3+} + 4H_2O$$
$$SO_3^{2-} + AsO_4^{3-} \rightarrow SO_4^{2-} + AsO_3^{3-}$$

Sulfeto de hidrogênio,[1] **H_2S.** O gás sulfídrico, ou sua solução saturada, é usado como um agente precipitante em análise qualitativa inorgânica. Se

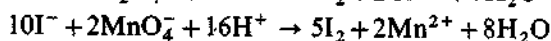
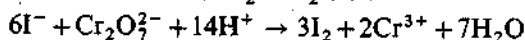
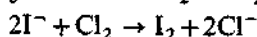
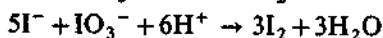
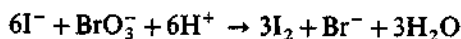
1. Gás sulfídrico. (N. do T.)

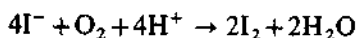
íons oxidantes como $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, Fe^{3+}, AsO_4^{3-} ou substâncias como o HNO_3 ou Cl_2 estão presentes, ele sofre oxidação com formação de S elementar.

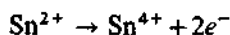
$$H_2S \rightarrow S\downarrow + 2H^+ + 2e^-$$

Os precipitados formados por sulfetos conterão, portanto, algum enxofre livre. Eis as equações das reações:

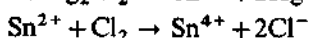
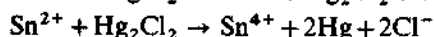
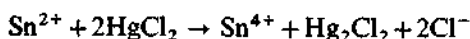
$$3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3S\downarrow + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5S\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
$$H_2S + 2Fe^{3+} \rightarrow S\downarrow + 2Fe^{2+} + 2H^+$$
$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S\downarrow + 2Cl^- + 2H^+$$
$$3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Ácido iodídrico, HI (o íon iodeto I^-). Os íons iodeto são redutores, sendo ao mesmo tempo oxidados a iodo:

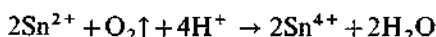
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

O número de oxidação do iodo muda de -1 para 0. Os íons iodeto são, na maioria das vezes, adicionados na forma de iodeto de potássio KI. Eis alguns exemplos de reduções com I^-:

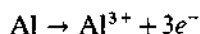
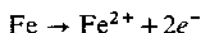
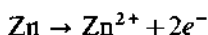
$$6I^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$$
$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$2I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$
$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Se uma solução de iodeto de potássio for acidificada com ácido clorídrico concentrado e deixada exposta ao ar, ela se tornará amarela lentamente e, mais tarde, marrom, devido à oxidação pelo oxigênio da atmosfera:

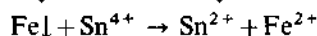
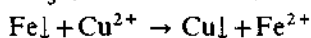
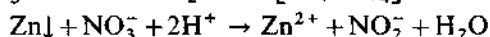
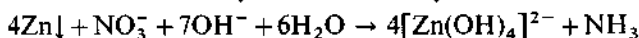
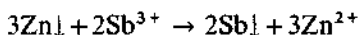
$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Cloreto de estanho (II), $SnCl_2$. Os íons estanho (II) são fortes agentes redutores. Quando oxidados a estanho (IV), o número de oxidação do estanho aumenta de $+2$ para $+4$, correspondendo a uma liberação de 2 elétrons:

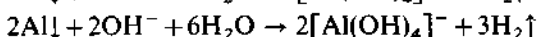
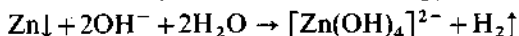
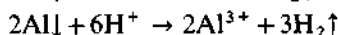
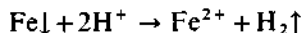
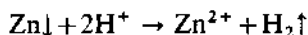
$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$$

Eis algumas reduções com estanho (II):

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$$
$$Sn^{2+} + Hg_2Cl_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Hg + 2Cl^-$$
$$Sn^{2+} + Cl_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Cl^-$$
$$Sn^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

Soluções de $SnCl_2$ não se conservam bem por causa da oxidação dos íons estanho (II) pelo oxigênio da atmosfera:

$$2Sn^{2+} + O_2\uparrow + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$$

Metais como zinco, ferro e alumínio. São usados como agentes redutores. Sua ação é devida à formação de íons, normalmente em seu menor estágio de oxidação:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

O zinco pode ser usado como redutor em meio ácido ou em meio alcalino:

$$3Zn\downarrow + 2Sb^{3+} \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Zn^{2+}$$
$$4Zn\downarrow + NO_3^- + 7OH^- + 6H_2O \rightarrow 4[Zn(OH)_4]^{2-} + NH_3$$
$$Zn\downarrow + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + NO_2^- + H_2O$$
$$Fe\downarrow + Cu^{2+} \rightarrow Cu\downarrow + Fe^{2+}$$
$$Fe\downarrow + Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$

As reações nas quais os metais se dissolvem em ácidos ou álcalis também representam reduções dos agentes de dissolução:

$$Zn\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Fe\downarrow + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$
$$2Al\downarrow + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$$
$$Zn\downarrow + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$
$$2Al\downarrow + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$$

I.39 REAÇÕES REDOX EM CÉLULAS GALVÂNICAS. Ao expormos as reações de óxido-redução, não mencionamos os métodos pelos quais podemos prever a direção destas reações. Em outras palavras, as exposições dos capítulos anteriores visavam à compreensão de *como* se processam as reações de óxido-redução, mas não se ocuparam do *porquê* elas ocorrem. Nesta e nas próximas seções, o problema será tratado mais minuciosamente.

O sentido das reações químicas sempre pode ser previsto a partir de dados termodinâmicos. Assim, se calcularmos a variação da energia livre de Gibbs de uma reação, podemos afirmar se uma dada reação química pode ou não ocorrer. Para efetuar esses cálculos, deve-se ter um bom conhecimento de termodinâmica, o que, contudo, não se exige dos leitores deste livro. Nas seções anteriores, portanto, foi debatido o problema do sentido das reações químicas, com base nas constantes de equilíbrio. Do valor da constante de equilíbrio pode-se facilmente fazer avaliações semiquantitativas como, por exemplo, se o valor desta constante é elevado ou reduzido, o equilíbrio entre reagentes e produtos da reação é deslocado para um ou outro extremo, significando que a reação se processará num ou noutro sentido. Tal enfoque tem sido utilizado quando tratamos de reações ácido-base, de precipitação e de complexação.

Embora a lei da ação das massas seja igualmente válida para os processos de óxido-redução e, portanto, as conclusões sobre o sentido das reações

possam ser deduzidas das constantes de equilíbrio, tradicionalmente usa-se uma abordagem diferente para tais processos. Isso decorre de razões históricas e práticas. Conforme foi assinalado nas seções anteriores, os elétrons são transferidos de uma partícula química para outra nos processos de óxido-redução. A transferência pode ocorrer diretamente, isto é, um íon colide com outro e, na colisão, o elétron é transferido de um íon para outro; é possível, no entanto, transferir os elétrons, através de elétrodos e condutores, de um íon para outro. Um equipamento apropriado, no qual essa transferência pode ser efetuada, é a *célula galvânica,* exemplificada na Fig. I.14. Uma célula galvânica consiste em duas *semicélulas*, cada qual formada por um

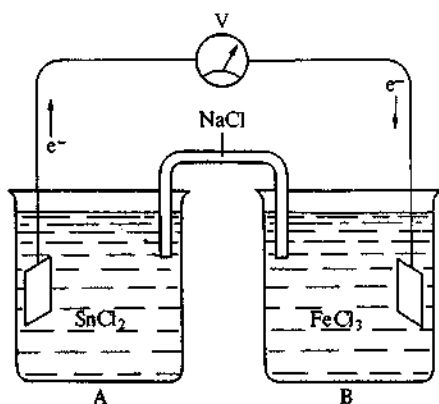



Fig. I.14

elétrodo e um eletrólito. Os dois eletrólitos são ligados por uma ponte salina e, se os elétrodos forem conectados por fios condutores, os elétrons fluirão na direção indicada. O movimento de elétrons nos fios condutores indica um fluxo de corrente elétrica. Em virtude de sua importância prática, as células galvânicas foram exaustivamente estudadas, mesmo antes da elaboração da teoria das reações redox. Por esta razão, a interpretação das reações redox é, tradicionalmente, baseada nos fenômenos que ocorrem nas células galvânicas, e este enfoque é mantido neste texto.

A direção do fluxo de elétrons na célula está intimamente associada ao sentido das reações químicas envolvidas no processo. Eletricamente falando, a direção do fluxo de elétrons depende do sinal da diferença de potencial entre os elétrodos; os elétrons fluirão do elétrodo negativo, através do fio condutor, para o positivo. As grandezas dos potenciais dos elétrodos são, portanto, de capital importância para a interpretação quantitativa dos processos de óxido-redução.

Examinemos o funcionamento de algumas células galvânicas.

a) Já estudamos a redução do ferro (III) pelo estanho (II), que conduz à formação de íons ferro (II) e estanho (IV):

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad \text{(I)}$$

Se misturarmos soluções de cloreto de ferro (III) e cloreto de estanho (II), esta reação se processa instantaneamente.

A mesma reação pode ser processada na célula galvânica da Fig. I.14. As soluções de cloreto de estanho (II) e cloreto de ferro (III), cada uma delas acidulada com ácido clorídrico diluído para aumentar a condutividade, são colocadas em dois copos separados, A e B, e as duas soluções são conectadas por uma "ponte salina" contendo cloreto de sódio. Esta última consiste em um tubo em forma de "U" invertido, carregado com uma solução de um eletrólito condutor, como o cloreto de potássio, e com as extremidades obstruídas com chumaços de algodão para impedir arrastamento mecânico. Assim se conectam as duas soluções, evitando ao mesmo tempo uma mistura. A solução do eletrólito, na ponte salina, é sempre selecionada de modo a não reagir quimicamente com quaisquer das soluções que ela conecta. Os elétrodos de lâminas de platina são introduzidos em ambas as soluções e ligados a um voltímetro, V, de elevada resistência interna. Quando o circuito é fechado, o voltímetro indica uma deflexão correspondente à diferença de voltagem nos dois elétrodos. Se a resistência do medidor for tão elevada que não permita a passagem de corrente no circuito, a medida da voltagem representa a *força eletromotriz* ou *f.e.m.* da célula. Se, por outro lado, a resistência do circuito for reduzida, haverá um fluxo de corrente, correspondente ao fluxo de elétrons do elétrodo negativo (A) em direção ao positivo (B). Se, por algum tempo, houver fluxo de corrente, poderemos detectar íons estanho (IV) na solução A, e íons ferro (II) poderão ser encontrados na solução B. Isso indica que, durante a operação da célula, ocorrem as seguintes reações:

Na solução A:

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^- \qquad \text{(II)}$$

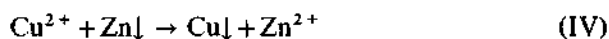
e os dois elétrons são confundidos pelo elétrodo, sendo então conduzidos ao outro elétrodo onde são recuperados pelos íons ferro (III).

Na solução B, portanto, processa-se a reação:

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+} \qquad \text{(III)}$$

O somatório das equações (II) e (III), sendo igual à equação (I), permite-nos afirmar que o fundamento da operação desta célula galvânica é um processo de óxido-redução, que se desenvolveria normalmente se os reagentes fossem misturados. A diferença básica nos dois processos é que, numa célula galvânica, os reagentes (Fe^{3+} e Sn^{2+}) estão separados entre si.

b) Se um fragmento de zinco for colocado numa solução de sulfato de cobre, aparecerá sobre sua superfície uma película de cobre metálico e poder-se-á detectar a presença de íons zinco na solução. A reação química que ocorre pode ser expressa pela equação:

$$Cu^{2+} + Zn\downarrow \rightarrow Cu\downarrow + Zn^{2+} \qquad \text{(IV)}$$

Nessa operação, os elétrons doados pelos átomos de zinco foram recuperados pelos íons cobre.

O mesmo processo ocorre na *célula de Daniell* (Fig. I.15). No vaso D, uma lâmina de cobre, imersa numa solução de sulfato de cobre, forma o pólo +va da célula, enquanto no vaso E uma lâmina de Zn, mergulhada em

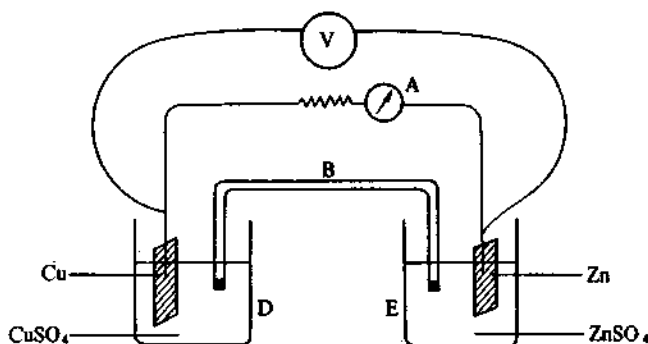



Fig. I.15

sulfato de Zn, é o pólo −va. A finalidade e a construção da ponte salina, B, são as mesmas da célula anterior. O voltímetro, V, mede a f.e.m. da célula (esta medida da voltagem é igual à f.e.m. da célula, somente quando não houver fluxo de corrente no circuito). Se os elétrodos forem conectados através de um resistor, haverá um fluxo de corrente que poderá ser determinado no amperímetro, A. Se a célula esteve em operação durante algum tempo, é possível constatar que o peso do elétrodo de zinco foi reduzido e, simultaneamente, houve um aumento no peso do elétrodo de cobre. Ao mesmo tempo, a concentração de íons zinco no vaso E torna-se maior e a de íons cobre diminui no vaso D. Assim, as reações químicas que ocorrem nos vasos E e D são, respectivamente:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad \text{(V)}$$

e

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad \text{(VI)}$$

Observe que o somatório das equações (V) e (VI) é igual a (IV), o que significa que os processos químicos são os mesmos em ambos os casos.

I.40 POTENCIAIS DE ELÉTRODOS. Quando se constrói uma célula galvânica, observa-se uma diferença mensurável de potencial entre os dois elétrodos. Se o fluxo da corrente for insignificante, essa diferença de potencial é igual à força motriz da célula. Esta última pode ser considerada como o valor absoluto da diferença dos dois *potenciais de elétrodos* individuais, E_1 e E_2.

$$\text{f.e.m.} = |E_1 - E_2|$$

Os potenciais de elétrodos constituem por si sós diferenças de potencial, formadas entre o elétrodo (fase sólida) e o eletrólito (fase líquida). Sua ocorrência pode ser mais facilmente interpretada pela formação de camadas duplas nos limites entre as fases. Se um fragmento de metal for imerso numa solução que contenha seus próprios íons (por exemplo, Zn na solução de $ZnSO_4$), dois processos serão iniciados de imediato. Em primeiro lugar, os átomos da camada externa do metal se dissolverão, deixando elétrons sobre o próprio metal, e se difundirão vagarosamente na solução como íons metálicos. Em segundo, os íons metálicos da solução aceitarão elétrons do metal e se depositarão sob a forma de átomos de metal. Esses dois processos apre-

sentam velocidades iniciais diferentes. Se a velocidade de dissolução for maior que a velocidade de deposição, o resultado líquido do processo será a presença de um excesso de íons carregados positivamente na solução, deixando permanecer um excesso de elétrons sobre o metal. Por causa da atração eletrostática entre as partículas de cargas opostas, os elétrons na fase metálica e os íons na solução se acumularão nos limites destas fases, formando uma *dupla camada elétrica*. Uma vez formada esta dupla camada, a velocidade de dissolução começa a se reduzir por causa da repulsão da camada iônica no limite das fases, enquanto aumenta a velocidade de deposição em conseqüência das forças de atração eletrostática entre o metal carregado negativamente e os íons carregados positivamente. Logo, a velocidade dos dois processos se tornará igual e um estado de equilíbrio começará a se estabelecer, até que, num determinado período, o número de íons descarregados será igual ao número de íons produzidos. Como resultado, uma diferença de potencial bem definida será estabelecida entre o metal e a solução, e o metal assumirá um potencial negativo em relação à solução.

Se, de outro modo, a velocidade inicial de deposição for mais alta que a velocidade inicial de dissolução, a dupla camada elétrica será formada exatamente no sentido oposto e, em conseqüência, o metal se tornará positivo em relação à solução. Este é o caso do elétrodo de cobre na célula de Daniell.

A diferença de potencial estabelecida entre um metal e uma solução de seu sal dependerá da natureza do próprio metal e da concentração dos íons na solução. Para um elétrodo metálico reversível com a reação do elétrodo

$$\mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me}^{n+} + ne^-$$

o potencial do elétrodo E pode ser expresso por:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\mathrm{Me}^{n+}} \approx E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[\mathrm{Me}^{n+}]$$

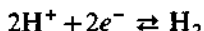
onde a atividade $a_{\mathrm{Me}^{n+}}$ pode ser substituída, na maioria dos casos práticos, pela concentração do metal $[\mathrm{Me}^{n+}]$. A equação foi pela primeira vez deduzida por Nernst em 1888, sendo, portanto, denominada *equação de Nernst*. Na equação, R é a constante dos gases (expressa em unidades apropriadas, p. ex., $R = 8{,}314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$), F é o número de Faraday ($F = 9{,}6487 \times 10^4\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$), T é a temperatura absoluta (K), E° é o *potencial padrão*, uma constante, característica para o metal considerado.

Os elétrodos mencionados acima são reversíveis em relação ao íon metálico, isto é, ao catíon. É possível construir elétrodos reversíveis em relação a um aníon. Assim, quando a prata, em contato com o cloreto de prata sólido, é imersa numa solução de cloreto de potássio, o potencial dependerá da concentração dos íons cloreto e o elétrodo será reversível a este íon. O elétrodo de calomelano, descrito na Seção **I.22**, também é reversível aos íons cloreto.

Não é possível medir a diferença de potencial entre a solução e o elétrodo, pois, para consegui-lo, a solução deve ser conectada a um condutor, isto é, um pedaço de qualquer metal deve ser nela mergulhado. No limite da fase, uma outra camada dupla elétrica será formada e, na realidade, será desenvolvido um outro potencial de elétrodo desconhecido. É, pois, impossível medir os *potenciais de elétrodo absolutos*, somente suas diferenças. Como foi observado anteriormente, a f.e.m. de uma célula pode ser medida

com relativa facilidade, e esta f.e.m. é a diferença algébrica dos dois potenciais de elétrodo. A construção de células com dois elétrodos, um dos quais é sempre o mesmo, permite determinar os valores relativos dos potenciais de elétrodos, os quais podem, então, ser utilizados para finalidades práticas. Tudo a fazer é selecionar um *elétrodo padrão de referência* adequado, com o qual todos os potenciais de elétrodos possam ser relacionados. Na prática, o elétrodo padrão de referência usado com finalidades de comparação é o *elétrodo padrão de hidrogênio.* É um elétrodo de hidrogênio reversível com gás hidrogênio de 1,0133 $\times$ 10^5 Pa (= 1 atm) de pressão, estando em equilíbrio com uma solução de íons hidrogênio de atividade unitária. O potencial desse elétrodo é considerado arbitrariamente como sendo zero. Todos os potenciais de elétrodos são, então, calculados de acordo com essa *escala de hidrogênio.*

Um elétrodo padrão de hidrogênio pode ser facilmente construído a partir de uma lâmina de platina revestida por negro de platina, por processo eletrolítico, e imersa numa solução de ácido clorídrico, contendo íons hidrogênio de atividade unitária (na prática, pode-se utilizar uma mistura de 1 000 g de água e 1,184 mol de cloreto de hidrogênio). O gás hidrogênio é passado sobre a lâmina a uma pressão de 1 atm. A Fig. I.16 ilustra um tipo conveniente de elétrodo padrão de hidrogênio. O gás é introduzido através do tubo lateral C e escapa pelos orifícios B, no tubo circundante A; a lâmina é, assim, mantida numa atmosfera saturada de gás. O gás hidrogênio usado no processo deve ser meticulosamente purificado, por exemplo, por borbulhamento em soluções de $KMnO_4$ e $AgNO_3$. A conexão entre a lâmina de platina soldada no tubo D e o circuito externo é feita por meio de mercúrio colocado em D. O negro de platina apresenta a característica especial de poder adsorver grandes quantidades de hidrogênio e permite a transformação da forma gasosa em forma iônica e vice-versa, sem problemas:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

O elétrodo, portanto, comporta-se como se fosse inteiramente composto de hidrogênio, isto é, como um elétrodo de hidrogênio. Conectando o elétrodo padrão de hidrogênio através de uma ponte salina a um elétrodo de potencial desconhecido, formamos uma célula galvânica; a f.e.m. medida será igual

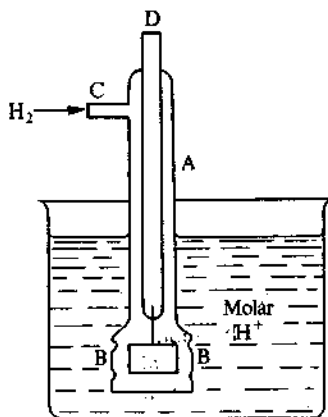



Fig. I.16

ao potencial de elétrodo do elétrodo desconhecido e seu sinal será igual à polaridade do elétrodo em questão nesta célula. Quando se utiliza o elétrodo padrão de hidrogênio como elétrodo de referência, deve-se aguardar para que o sistema entre em equilíbrio; normalmente, decorrem 30 a 60 minutos antes de se fazer a leitura definitiva.

Devido à morosidade da resposta e do sofisticado equipamento necessário para o manuseio do hidrogênio, o elétrodo padrão de hidrogênio só ocasionalmente é usado na prática como elétrodo de referência. Ao invés dele, utilizam-se outros elétrodos, como o de calomelano (cf. Seção **I.22**) ou o de prata – cloreto de prata. Estes são facilmente manejáveis e seus potenciais de elétrodo são constantes, tendo sido determinados de uma vez por todas por referência direta ao elétrodo padrão de hidrogênio. Para maiores detalhes sobre esses elétrodos, devem ser consultados livros de físico-química. [1]

Da equação de Nernst podemos verificar que o potencial de elétrodo de um elétrodo de metal, imerso numa solução de seus próprios íons, depende da concentração (mais precisamente da atividade) destes íons. Se a atividade dos íons na solução for unitária (1 mol ℓ^{-1}), teremos a expressão:

$$E = E^{\circ}$$

Assim, o potencial do elétrodo torna-se igual ao potencial do elétrodo padrão. O *potencial do elétrodo padrão* de um metal pode, portanto, ser definido como a f.e.m. produzida quando uma semicélula, consistindo em um elemento imerso numa solução de seus íons possuindo atividade unitária, é acoplada a um elétrodo padrão de hidrogênio. O sinal do potencial é o mesmo da polaridade do elétrodo nessa associação. A Tabela I.16 contém valores do potencial padrão dos elétrodos de metal. Na tabela, os metais foram organizados de acordo com seus potenciais, iniciando com os valores negativos e terminando com os potenciais positivos. Os resultados compõem a

Tabela I.16 Valores do potencial padrão de elétrodos de metal a 25°C

Reação de elétrodo	E° (Volts)	Reação de elétrodo	E° (Volts)
$Li^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Li$	−3,04	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	−0,76
$K^{+} + e^{-} \rightleftharpoons K$	−2,92	$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	−0,74
$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ba$	−2,90	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	−0,44
$Sr^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sr$	−2,89	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	−0,40
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	−2,87	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$	−0,28
$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$	−2,71	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$	−0,25
$Ce^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Ce$	−2,48	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	−0,14
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg$	−2,37	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	−0,13
$Th^{4+} + 4e^{-} \rightleftharpoons Th$	−1,90	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(Pt)$	0,00
$Be^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Be$	−1,85	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	+0,34
$V^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons V$	−1,80	$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg$	+0,79
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	−1,66	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	+0,80
$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn$	−1,18	$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pd$	+0,99
		$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Au$	+1,50

denominada *série eletroquímica* dos metais. Quanto maior o potencial negativo do metal, maior será sua tendência de passar ao estado iônico e vice-

1. Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 379 s.

-versa. Um metal com potencial mais negativo deslocará qualquer outro metal com potencial inferior na série das soluções de seus sais. Assim, o magnésio, alumínio, zinco e ferro deslocarão o cobre de suas soluções; o chumbo deslocará o cobre, o mercúrio ou a prata; o cobre deslocará a prata e o mercúrio, e assim por diante. Os metais com potencial padrão negativo deslocarão o hidrogênio e poderão, portanto, ser dissolvidos por ácidos com liberação de hidrogênio; aqueles com potencial padrão positivo somente poderão ser dissolvidos por ácidos oxidantes (como o HNO_3).

O potencial padrão de elétrodo é uma expressão quantitativa da facilidade com que um elemento perde elétrons. É, portanto, uma quantificação da força de um metal como agente redutor. Quanto mais negativo for o potencial de elétrodo de um metal, maior será sua ação como redutor.

I.41 POTENCIAIS DE ÓXIDO-REDUÇÃO. Na seção anterior, explicamos que o equilíbrio entre o íon metal e o metal

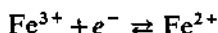
$$Me^{n+} + ne^- \rightleftarrows Me \qquad (I)$$

resulta na diferença de potencial entre o elétrodo e a solução. Também já vimos como o potencial de elétrodo, com o auxílio do elétrodo de referência, pode ser avaliado e expresso na escala de hidrogênio.

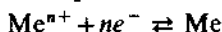
A equação (I), acima mencionada, representa uma equação redox de semicélula com o íon metálico em sua forma oxidada e o metal propriamente dito em sua forma reduzida. É lógico, portanto, concluir que não só aqueles sistemas redox que envolvem um metal sólido numa reação de semicélula ocasionarão um potencial de elétrodo, mas qualquer sistema de óxido-redução pode ser caracterizado por uma espécie de potencial. O problema é, naturalmente, de como efetuar a medição de um tal potencial. Quando examinamos o elétrodo padrão de hidrogênio, vimos este tipo de sistema; a forma reduzida, hidrogênio, era adsorvida num elétrodo de platina (apresentando uma excepcionalmente elevada área de contato, assegurada pela deposição eletrolítica do negro de platina). O elétrodo de platina, que de fato atuava como um elétrodo inerte (uma mera sonda), era capaz de receber ou prover elétrons, liberados ou capturados pelo gás hidrogênio ou por íons hidrogênio, respectivamente. A experiência tem demonstrado que um elétrodo inerte, como platina, ouro (ou, em alguns casos, mercúrio), é capaz de medir potenciais provenientes do equilíbrio de reações de oxidação. Estes são comumente denominados *potenciais de óxido-redução.*

Como se tornará evidente mais adiante, os potenciais de elétrodo apresentados na Seção **I.40** constituem eles mesmos potenciais de óxido-redução, formando uma categoria especial, porém, de grande importância do ponto de vista prático.

Se tivermos uma solução na qual estejam presentes íons ferro (II) e ferro (III), podemos construir uma semicélula pela imersão de uma lâmina de platina como elétrodo, conectando o elétrodo de platina ao circuito elétrico. Neste caso, a platina não deverá ser revestida com negro de platina, pois não se deseja que ocorra qualquer adsorção em sua superfície; deve-se, portanto, utilizar um *elétrodo de platina brilhante.* Através de uma ponte salina adequada podemos conectar esta solução a uma outra semicélula (por exemplo, um elétrodo padrão de hidrogênio ou calomelano) e medir a f.e.m. desta célula. O potencial da semicélula corresponde ao equilíbrio de semicélula:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Se bem que os potenciais de óxido-redução possam ser tratados dentro de um contexto geral (como ocorre na maioria dos livros de físico-química e eletroquímica), neste livro, os sistemas redox serão primeiro classificados e, então, abordados separadamente com os potenciais dentro de cada classe. Isso não apenas convém ao principiante, como tem provado ser de grande utilidade para o estudo da análise inorgânica qualitativa e quantitativa. As quatro classes aqui consideradas são: a) elétrodos metálicos, b) sistemas redox simples, c) sistemas combinados redox e ácido-base, e d) elétrodos de gás.

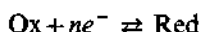
a) Elétrodos metálicos. A reação de semicélula, na qual sua operação é fundamentada, pode ser descrita por:

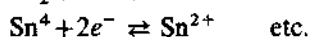
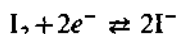
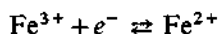
$$Me^{n+} + ne^- \rightleftarrows Me$$

e o potencial de elétrodo pode ser calculado a partir da expressão:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \approx E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[Me^{n+}]$$

Os valores do potencial padrão de elétrodo estão relacionados na Tabela I.16, e estes elétrodos foram analisados na Seção **I.40**.

b) Sistemas redox simples. A reação de semicélula pode ser representada, em termos gerais, como:

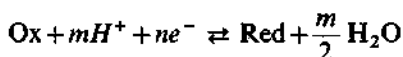
$$Ox + ne^- \rightleftarrows Red$$

Ox representa a forma oxidada e Red a forma reduzida do binário redox. Tais sistemas são:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$
$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$$
$$Sn^{4} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+} \qquad \text{etc.}$$

Ambas as formas, oxidada e reduzida, estão na fase dissolvida. O potencial de óxido-redução pode ser medido com um elétrodo inerte (platina, ouro e, em alguns casos, mercúrio). A relação entre as concentrações iônicas (atividades) e o potencial de óxido-redução pode ser expressa pela equação de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \approx E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Pode-se medir o *potencial padrão, E°*, em uma solução contendo a forma oxidada e reduzida em *concentrações (atividades) iguais (molares)*. Desta forma, o potencial padrão de óxido-redução do sistema ferro (III)—ferro (II) poderia ser determinado numa solução contendo $FeCl_3$ 0,1M e $FeCl_2$ 0,1M, ou $FeCl_3$ 0,01M e $FeCl_2$ 0,01M etc. Os valores do potencial padrão de óxido-redução dos sistemas redox simples podem ser encontrados na Tabela I.17. Quanto mais positivo for o potencial padrão, tanto mais forte como oxidante será a forma oxidada; quanto mais negativo for o potencial padrão, tanto mais forte como redutor será a forma reduzida. As implicações desses conceitos serão debatidas minuciosamente na Seção **I.43**.

c) Sistemas combinados redox e ácido-base. A reação de semicélula de tais sistemas (cf. Seção **I.36**) pode ser escrita:

$$Ox + mH^+ + ne^- \rightleftarrows Red + \frac{m}{2} H_2O$$

Novamente, a forma oxidada do sistema é representada por Ox e a forma reduzida por Red. Tais semicélulas são:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows Br^- + 3H_2O \quad \text{etc.}$$

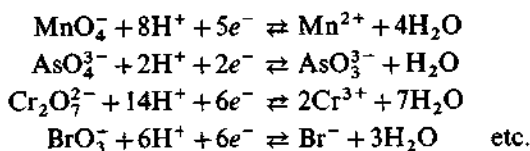



Tabela I.17 Valores do potencial padrão de óxido-redução dos sistemas redox simples a 25°C

Sistema redox		$E°$ (Volts)
$Au^{3+} + 2e^-$	$\rightleftarrows Au^+$	+1,29
$Ce^{4+} + e^-$	$\rightleftarrows Ce^{3+}$	+1,62
$Co^{3+} + e^-$	$\rightleftarrows Co^{2+}$	+1,84
$Cr^{3+} + e^-$	$\rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$Cu^{2+} + e^-$	$\rightleftarrows Cu^+$	+0,16
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,76
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$	$\rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,91
$Mn^{3+} + e^-$	$\rightleftarrows Mn^{2+}$	+1,51
$MnO_4^- + e^-$	$\rightleftarrows MnO_4^{2-}$	+0,56
$Pb^{4+} + 2e^-$	$\rightleftarrows Pb^{2+}$	+1,69
$S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightleftarrows 2SO_4^{2-}$	+2,05
$S_4O_6^{2-} + 2e^-$	$\rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	+0,17
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
$Ti^{4+} + e^-$	$\rightleftarrows Ti^{3+}$	+0,10
$H_2 + 2e^-$	$\rightleftarrows 2H^+$	±0,00
$Br_2 + 2e^-$	$\rightleftarrows 2Br^-$	+1,01
$Cl_2 + 2e^-$	$\rightleftarrows 2Cl^-$	+1,36
$I_2 + 2e^-$	$\rightleftarrows 2I^-$	+0,52

O potencial de óxido-redução pode novamente ser medido por um elétrodo (inerte) de platina ou ouro. A correlação entre as concentrações (atividades) e o potencial de óxido-redução pode ser expressa pela equação de Nernst:

$$E = E° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox} a_{H^+}^m}{a_{Red}} \approx E° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]}$$

Nessa expressão, observa-se nitidamente que o potencial de óxido-redução de tais sistemas depende, igualmente, da concentração hidrogeniônica (pH) da solução. O *potencial padrão de óxido-redução,* $E°$, pode ser determinado numa solução contendo concentrações iguais das formas oxidada e reduzida e 1 mol ℓ^{-1} de íons hidrogênio (isto é, $pH = 0$). Desta forma, por exemplo, pode-se medir o potencial padrão do sistema permanganato—manganês (II) numa solução contendo $KMnO_4$ 0,1M e $MnSO_4$ 0,1M (ou $KMnO_4$ 0,01M e $MnSO_4$ 0,01M etc.) a um $pH = 0$. Os valores do potencial padrão de

óxido-redução dos sistemas combinados redox e ácido-base estão relacionados na Tabela I.18. A dependência do potencial de óxido-redução do pH deve sempre ser considerada, quando forem feitas deduções a partir dos valores dessa tabela. Previsões, tais como o sentido das reações, podem novamente ser feitas com base nos valores dos potenciais de óxido-redução (cf. *Exemplo 33* na Seção **I.42** e também Seção **I.43**).

Sistemas redox não-homogêneos. As formas da equação de Nernst apresentadas na Seção **I.41**, a, b, e c, são, estritamente falando, válidas somente para sistemas redox homogêneos, onde não haja variação no número de moléculas (ou íons), quando a substância é reduzida ou oxidada. Para sistemas não-homogêneos, onde isso não ocorre, as equações gerais seriam complexas demais, mas o potencial pode ser facilmente expresso se a reação

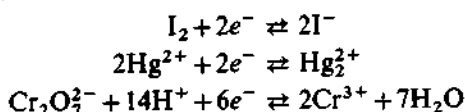
Tabela I.18 Valores do potencial padrão de óxido-redução de sistemas combinados redox e ácido-base a 25°C

Sistema redox		$E°$ (Volts)
$AsO_4^{3-}+2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons AsO_3^{3-}+H_2O$	+0,56
$BrO_3^-+6H^++6e^-$	$\rightleftharpoons Br^-+3H_2O$	+1,42
$ClO_3^-+6H^++6e^-$	$\rightleftharpoons Cl^-+3H_2O$	+1,45
$ClO_4^-+8H^++8e^-$	$\rightleftharpoons Cl^-+4H_2O$	+1,34
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-$	$\rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1,36
$H_2O_2+2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
$IO_3^-+6H^++6e^-$	$\rightleftharpoons I^-+3H_2O$	+1,09
$MnO_4^-+4H^++3e^-$	$\rightleftharpoons MnO_2(s)+2H_2O$	+1,70
$MnO_4^-+8H^++5e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	+1,52
$SO_4^{2-}+2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons SO_3^{2-}+H_2O$	+0,20
$SeO_4^{2-}+2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons SeO_3^{2-}+H_2O$	+1,15
$O_2+4H^++4e^-$	$\rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23

de semicélulas for conhecida. A regra é que, no argumento do logaritmo, na equação de Nernst as concentrações terão de ser elevadas a potências que correspondam a seus números estequiométricos. Exemplos dos sistemas não-homogêneos são:

$$I_2+2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

$$2Hg^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$$

Os potenciais de óxido-redução desses sistemas podem ser expressos por:

$$E = E° - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[I^-]^2}{[I_2]}$$

$$E = E° - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]^2}$$

e

$$E = E° - \frac{RT}{6F}\ln\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

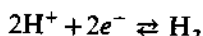
respectivamente. Os valores do potencial padrão, $E°$, para esses sistemas podem ser obtidos nas Tabelas I.17 e I.18.

d) Elétrodos de gás. As substâncias gasosas, quando cedem ou recebem elétrons, podem atuar como elétrodos.

Como os próprios gases não conduzem a eletricidade, deve-se utilizar um elétrodo inerte conveniente (por exemplo, platina ou grafite) como vínculo ao circuito elétrico. O elétrodo inerte sólido pode atuar como catalisador do processo de ionização, como já foi visto com o elétrodo de hidrogênio.

O potencial dos elétrodos de gases pode ser facilmente calculado, escolhendo uma forma apropriada da equação de Nernst. Isso será esclarecido com referência a três elétrodos de importância prática.

I) O *elétrodo de hidrogênio* opera baseado na reação de semicélula:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

A reação pode ser considerada como um simples sistema redox; seu potencial pode ser expresso por:

$$E = E^{\circ\prime} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \approx E^{\circ\prime} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2]}{[H^+]^2}$$

Na expressão, a atividade (ou concentração) do gás hidrogênio não pode ser facilmente medida. Pode, no entanto, ser substituída pela pressão, visto que, para uma determinada temperatura, a atividade (ou concentração) é proporcional à pressão.

$$a_{H_2} \approx [H_2] = k\, p_{H_2}$$

Sendo o fator de proporcionalidade uma constante, a expressão

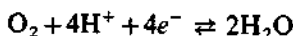
$$E^{\circ\prime} - \frac{RT}{2F} \ln k = E^{\circ}$$

pode ser usada para definir o potencial padrão, E°. Assim, o potencial do elétrodo de hidrogênio pode ser expresso por:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{a_{H^+}^2} \approx E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Assim, o potencial do elétrodo de hidrogênio depende da concentração hidrogeniônica na solução e da pressão do gás hidrogênio acima da solução. O potencial padrão, E°, pode ser medido num sistema onde a atividade dos íons hidrogênio na solução é igual à unidade e a pressão do gás hidrogênio acima desta solução é 1 atm. Sabemos que o potencial padrão, E°, deste elétrodo, é por definição 0.

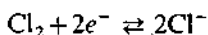
II) A operação do *elétrodo de oxigênio* fundamenta-se na reação de semicélula:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$$

Aplicando-se a equação de Nernst para tal processo, que é uma reação combinada redox e ácido-base, podemos escrever:

$$E = E^{\circ\prime} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4} = E^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln (p_{O_2}[H^+]^4)$$

Atinge-se a expressão final de modo semelhante ao do elétrodo de hidrogênio. A concentração da água é considerada constante em soluções aquosas diluídas. O valor de E°, mensurável a um pH = 0 e $p_{O_2} = 1$ atm (onde p_{O_2} é a pressão do oxigênio sobre a solução), é + 1,23 V. É prático e fácil memorizar os valores do potencial padrão do elétrodo de hidrogênio ($E^\circ = 0$ V) e do elétrodo de oxigênio ($E^\circ = 1{,}23$ V, um, dois, três). Mais adiante (cf. Seção **I.43**), poderemos avaliar melhor a importância desses valores.

III) O *elétrodo de cloro* fundamenta-se na reação de semicélula.

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$$

Seu potencial de elétrodo pode ser expresso por

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cl^-]}{[Cl_2]} = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cl^-]^2}{p_{Cl_2}}$$

O valor do potencial padrão, E°, é 1,36 V. As conclusões globais que podemos deduzir dos exemplos mencionados são que o potencial dos elétrodos de gás depende da concentração do íon na solução, envolvido na reação de semicélula, e da pressão do gás no sistema do elétrodo, o que, em outras palavras, é a pressão mensurável do gás sobre a solução.

I.42 CÁLCULOS FUNDAMENTADOS NA EQUAÇÃO DE NERNST. Os valores do potencial padrão são normalmente calculados a uma temperatura ambiente (25°C), como os apresentados nas Tabelas I.16 a I.18. Os cálculos baseados na equação de Nernst são, portanto, comumente restritos a essa temperatura.[1] O fator pré-logarítmico da equação de Nernst pode, assim, ser simplificado e logaritmos decimais podem ser introduzidos. Com $R = 8{,}3143$ J K^{-1} mol^{-1}, $T = 298{,}15$ K, $F = 9{,}6487 \times 10^4$ C mol^{-1}, e 1n 10 = 2,0326, pode-se calcular a constante $\frac{RT}{F}$ 1n 10 = 0,0592.

Donde, o potencial de elétrodo de um metal torna-se

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0592}{n} \log [Me^{n+}]$$

e o mesmo fator pré-logarítmico pode ser utilizado em todas as outras formas da equação de Nernst.

Os exemplos seguintes ilustram os métodos pelos quais podem ser calculados os potenciais de óxido-redução.

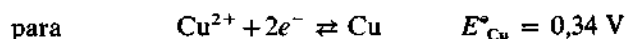
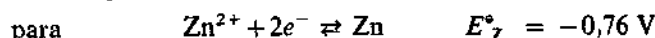
Exemplo 31. Calcule a f.e.m. de uma célula de Daniell, formada pela imersão de uma lâmina de cobre numa solução 0,15M de $CuSo_4$ e um bastão de zinco numa solução 0,25M de $ZnSO_4$, interligando-se as duas semicélulas.

1. Ao calcularmos os potenciais para temperaturas diferentes da ambiente, não se pode simplesmente inserir a temperatura apropriada no fator pré-logarítmico da equação de Nernst, pois o potencial padrão, E°, também varia de acordo com a temperatura. A correlação entre o potencial de elétrodo e a temperatura é fornecida através da forma apropriada da *equação de Gibbs-Helmholtz* (cf. Glasstone, S., *Textbook of Physical Chemistry*, 2.ª ed., MacMillan, Londres, 1964, p. 924).

Os potenciais, de acordo com a Tabela I.16, são:

para $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$ $E^\circ_{Cu} = 0,34$ V

e

para $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$ $E^\circ_{Z} = -0,76$ V

A f.e.m. da célula é expressa por:

$$\text{f.e.m.} = |E_{Cu} - E_{Zn}|$$

Devemos, pois, em primeiro lugar, calcular os dois potenciais de elétrodo:

$$E_{Cu} = E^\circ_{Cu} + \frac{0,0592}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$= 0,34 + \frac{0,0592}{2} \log 0,15 = 0,316 \text{ V}$$

e

$$E_{Zn} = E^\circ_{Zn} + \frac{0,0592}{2} \log[Zn^{2+}]$$

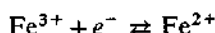
$$= -0,76 + \frac{0,0592}{2} \log 0,25 = -0,778 \text{ V}$$

e a f.e.m.:

$$\text{f.e.m.} = |E_{Cu} - E_{Zn}| = |0,316 - (-0,778)| = 1,094 \text{ V}$$

Exemplo 32. Uma solução contém $FeCl_2$ 0,05M e $FeCl_3$ 0,15M. Qual é o potencial de óxido-redução a ser medido na solução?

A partir da Tabela I.17, verificamos que o potencial padrão para a semicélula

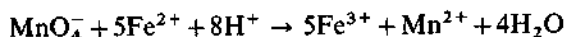
$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

é $E^\circ = 0,76$ V.

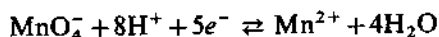
A forma apropriada da equação de Nernst ($n = 1$):

$$E = E^\circ - 0,0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0,76 - 0,0592 \log \frac{0,05}{0,15} = 0,788 \text{ V}$$

Exemplo 33. Misture 20 ml de $KMnO_4$ 0,02M, 10 ml de H_2SO_4 0,5M e 5 ml de $FeSO_4$ 0,1M, e dilua para 100 ml com água. Calcule o potencial de óxido-redução da solução.

Considerando a equação de reação

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

pode-se observar que o $KMnO_4$ será parcialmente reduzido; a solução, portanto, conterá íons MnO_4^- e Mn^{2+} (enquanto praticamente todo o Fe^{2+} desaparece e quantidades equivalentes de Fe^{3+} são formadas). Assim, o potencial de óxido-redução na solução será o do sistema permanganato — — manganês (II):

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Para essa reação, o potencial padrão é $E^\circ = 1,52$ (cf. Tabela I.18).

Para calcular o potencial, podemos escrever a equação de Nernst como:

$$E = E^{\circ} - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Devemos agora calcular as concentrações no argumento do logaritmo. Desprezando o ligeiro decréscimo da concentração hidrogeniônica,[1] devido à reação, podemos calcular $[H^+]$ como:

$$[H^+] = \frac{2 \times 10 \times 0{,}5}{100} = 0{,}1 \text{ mol } \ell^{-1}$$

O cálculo do $[MnO_4^-]$ e $[Mn^{2+}]$ é mais complicado, mas, na realidade, não necessitamos de seus valores individuais; é suficiente calcular a relação $[Mn^{2+}]/[MnO_4^-]$. Isso pode ser calculado facilmente. A reação estequiométrica indica que dos 20 ml originais de $KMnO_4$ 0,02M, 15 ml não reagem e os restantes 5 ml são reduzidos a Mn^{2+}. Assim, a relação pode ser expressa por:

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \frac{5}{15} = \frac{1}{3}$$

Agora, podemos calcular o potencial de óxido-redução:

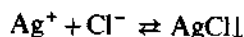
$$E = 1{,}52 - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{1}{3(0{,}1)^8} = 1{,}431 \text{ V}$$

Exemplo 34. Misture 20 ml de NaCl 0,1M e 2 ml de $AgNO_3$ 0,1M, e dilua para 100 ml. Calcule o potencial de um elétrodo de prata imerso nessa solução.

O potencial do elétrodo de prata pode ser expresso pela equação de Nernst como:

$$E = E^{\circ} + 0{,}059 \log [Ag^+]$$

E° para a semicélula, $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$, é 0,80 V (cf. Tabela I.16). Para o cálculo do potencial do elétrodo, calcule $[Ag^+]$. A concentração será extremamente baixa, porque toda a prata é precipitada pelo cloreto de sódio:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$$

Temos o produto de solubilidade desse precipitado na Tabela I.12:

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}5 \times 10^{-10}$$

Podemos combinar essa expressão com a equação de Nernst, formando:

$$E = E^{\circ} + 0{,}059 \log \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

A concentração dos íons cloreto pode ser calculada mais facilmente. Dos 20 ml de NaCl 0,1M, o equivalente a 2 ml foi removido por precipitação, portanto:

$$[Cl^-] = \frac{18}{100} 0{,}1 = 0{,}018 \text{ mol } \ell^{-1}$$

---

1. A quantidade de íons hidrogênio, gasta na reação, é 8×10^{-4} mol, de acordo com a reação estequiométrica.

Podemos agora calcular o potencial:

$$E = 0{,}80 + 0{,}0592 \log\left(\frac{10^{-10}}{0{,}018}\right) = 0{,}313 \text{ V}$$

Exemplo 35. Qual o potencial de um elétrodo de oxigênio imerso numa solução de pH = 8?

O potencial do elétrodo (cf. Seção **I.41d**) pode ser definido por:

$$E = E^{\circ} + \frac{0{,}0592}{4} \log (p_{O_2}[H^+]^4)$$

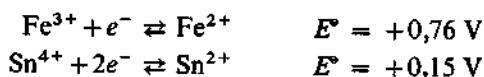
temos E° = 1,23 V. Para pH = 8, temos $[H^+] = 10^{-8}$. A pressão do oxigênio sobre a solução é

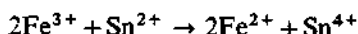
$$p_{O_2} = 0{,}21 \text{ atm.}$$

nas condições atmosféricas. Donde o potencial é:

$$E = 1{,}23 + \frac{0{,}0592}{4} \log \{0{,}21(10^{-8})^4\} = 0{,}748 \text{ V}$$

I.43 CONCLUSÕES DAS TABELAS DOS POTENCIAIS DE ÓXIDO--REDUÇÃO. A partir dos valores dos potenciais de óxido-redução, podemos facilmente descobrir se uma reação específica de óxido-redução pode ou não se efetuar. Já conhecemos as regras que determinam o deslocamento de metais, uns por outros, e a possibilidade da dissolução de metais por ácidos com liberação de hidrogênio. Aquelas conclusões podem agora ser expandidas e generalizadas. Pode-se afirmar que *quanto mais positivo o potencial de óxido-redução de um sistema redox, mais enérgico como oxidante será sua forma oxidada e vice-versa*: quanto mais negativo for o potencial de óxido-redução, mais enérgico como agente redutor configurar-se-á sua forma reduzida. Pode-se também prever facilmente a direção de uma reação de óxido-redução; a forma oxidada do sistema com potencial mais positivo oxidará a forma reduzida do sistema com potencial mais negativo e jamais irá ocorrer o inverso. A partir da Tabela I.17, podemos, por exemplo, escrever os seguintes sistemas:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad E^{\circ} = +0{,}76 \text{ V}$$
$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+} \qquad E^{\circ} = +0{,}15 \text{ V}$$

Em função dos valores relativos dos potenciais de óxido-redução, os íons ferro (III) oxidarão os íons estanho (II); a reação

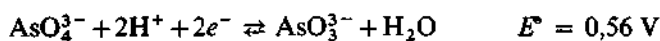
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

somente pode processar-se no sentido indicado, e nunca na direção oposta; isto é, íons ferro (II) jamais reduzirão o estanho (IV).

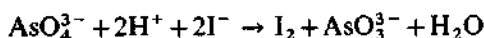
Do mesmo modo, a partir das Tabelas I.17 e I.18, pode-se concluir, por exemplo, que íons permanganato (em meio ácido) podem oxidar íons cloro, bromo, iodo, ferro (II) e hexacianoferrato (II); também os íons ferro (III) podem oxidar íons arsenito ou iodeto, porém, nunca, íons cromo (III)

ou cloreto etc. Deve-se enfatizar que os valores do potencial padrão somente deverão ser usados como orientação rudimentar; a direção de uma reação dependerá do valor efetivo dos potenciais de óxido-redução. Estes, se conhecermos as concentrações dos reagentes, podem ser facilmente calculados pela equação de Nernst.

As concentrações dos vários reagentes devem ser consideradas, especialmente se os sistemas combinados redox e ácido-base estiverem envolvidos. A partir de valores extraídos das Tabelas I.17 e I.18, por exemplo:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H_2O \qquad E^\circ = 0{,}56\ V$$

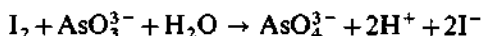
$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^- \qquad E^\circ = 0{,}52\ V$$

pode-se concluir que os íons arseniato oxidarão o iodeto:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O$$

porém a reação não se pode processar na direção oposta. Isto, na realidade, só é verdadeiro se a solução for fortemente ácida (pH $\leqq$ 0). O potencial de óxido-redução do sistema arseniato—arsenito depende do pH:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}$$

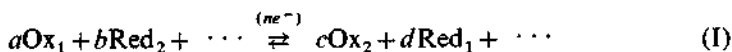
$$= E^\circ - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[AsO_3^{3-}]}{[AsO_4^{3-}]} - 0{,}0592\,pH$$

A um pH = 6, o potencial de uma solução contendo concentrações iguais de íons arseniatos e íons arsenitos diminuirá para +0,20V. Em tais circunstâncias, portanto, ocorrerá a reação inversa:

$$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^-$$

Ambas as reações são, na realidade, empregadas na análise qualitativa inorgânica (cf. Seção **III.12**, reação 5, e Seção **III.13**, reação 5).

I.44 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO. Sendo a lei da ação das massas válida para as reações de óxido-redução, a viabilidade de tais reações pode ser decidida, o mais acertadamente, com fundamento em suas constantes de equilíbrio. A constante de equilíbrio das reações de óxido-redução, por sua vez, está fortemente relacionada com as diferenças dos potenciais de óxido-redução dos sistemas envolvidos. Uma correta explanação dessa correlação pressupõe uma boa experiência de termodinâmica química. Na conceituação real a seguir, isso é considerado; para maior compreensão, o leitor deve consultar livros de físico-química.[1]

Consideremos a forma geral de uma reação redox:

$$a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 + \cdots \overset{(ne^-)}{\rightleftarrows} c\text{Ox}_2 + d\text{Red}_1 + \cdots \qquad \text{(I)}$$

Nela, os índices 1 e 2 referem-se a sistemas redox individuais. A constante

1. Cf. Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 4.ª ed., Longman, 1966, pp. 174 e 385.

de equilíbrio de uma tal reação (Seção **I.13**), expressa em concentrações, é

$$K = \frac{[Ox_2]^c[Red_1]^d \ldots}{[Ox_1]^a[Red_2]^b \ldots} \qquad \text{(II)}$$

A constante de equilíbrio está relacionada com a mudança da energia livre padrão, ΔG°, da reação:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K \qquad \text{(III)}$$

O sinal negativo tem sua origem na convenção de sinais comumente adotados em termodinâmica química. A variação de energia livre padrão é igual ao trabalho elétrico produzido por uma célula galvânica formada pelas duas semicélulas que estão envolvidas na reação (I). Se a moles de Ox_1 e b moles de Red_2 são gastas nessa reação, o trabalho elétrico realizado é

$$nF(E_1^\circ - E_2^\circ) = -\Delta G^\circ \qquad \text{(IV)}$$

onde E_1° e E_2° são os potenciais padrão de óxido-redução dos sistemas 1 e 2, respectivamente, e n é o número de elétrons trocados durante a reação (mais precisamente, o número de faradays circulando através do circuito elétrico, se a moles de Ox_1 e b moles de Red_2 forem gastos). As equações (III) e (IV) podem ser combinadas para:

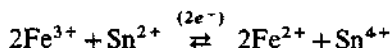
$$\log K = \frac{F \log_{10} e}{RT} n(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

A uma temperatura ambiente (T = 298,15 K), com log e = 0,4343, F = 9,6487 10^4C mol^{-1} e R = 8,314 J K^{-4} mol^{-1}, podemos obter a expressão

$$\log K = 16{,}905n(E_1^\circ - E_2^\circ) \qquad \text{(V)}$$

que pode ser utilizada para cálculos práticos. Alguns exemplos podem ilustrar como conduzir esses cálculos.

Exemplo 36. Calcule a constante de equilíbrio da reação:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \overset{(2e^-)}{\rightleftarrows} 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

A constante de equilíbrio pode ser definida por:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2[Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2[Sn^{2+}]}$$

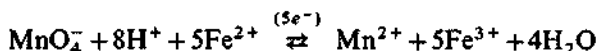
Onde n = 2, E_1° = +0,76 V e E_2° = +0,15 V (cf. Tabela I.17). A partir da expressão (V), obteremos:

$$\log K = 16{,}905 \times 2 \times (0{,}76 - 0{,}15) = 20{,}62$$

ou

$$K = 10^{20{,}62} = 4{,}21 \times 10^{20}$$

Exemplo 37. Calcule a constante de equilíbrio da reação:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \overset{(5e^-)}{\rightleftarrows} Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Para esta reação

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5} \tag{VI}$$

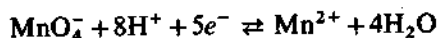
Onde $n = 5$, $E_1^\circ = 1{,}52$ V, $E_2^\circ = 0{,}76$ V (cf. Tabelas I.17 e I.18). Utilizando a equação (V), temos

$$\log K = 16{,}905 \times 5 \times (1{,}52 - 0{,}76) = 64{,}24$$

ou

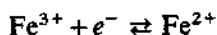
$$K = 10^{64{,}24} = 1{,}73 \times 10^{64}$$

Utilizando o exemplo, podemos mostrar a correlação entre os valores do potencial padrão de óxido-redução, *sem* aplicar os conceitos termodinâmicos mencionados. O potencial de óxido-redução do sistema

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

pode ser expresso por:

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \tag{VII}$$

e do sistema

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

por

$$E_2 = E_2^\circ - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \tag{VIII}$$

A equação (VIII) pode ser facilmente modificada para:

$$E_2 = E_2^\circ - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} \tag{IX}$$

Se a reação atingir o equilíbrio, os potenciais de óxido-redução de ambos os sistemas serão iguais:

$$E_1 = E_2 \tag{X}$$

As equações (VII), (IX) e (X) podem, então, ser conjugadas, resultando:

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0{,}592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5} \tag{XI}$$

Como as concentrações no argumento do logaritmo são concentrações de equilíbrio, as equações (VI) e (XI) podem ser combinadas, conduzindo a

$$\log K = 16{,}905 \times 5 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

que é idêntica à expressão (V), deduzida anteriormente (nesta reação particular, $n = 5$).

Desses exemplos, torna-se evidente que quanto maior for a diferença entre os valores do potencial padrão de óxido-redução, maior será o valor da constante de equilíbrio, isto é, as reações tornam-se mais completas. Na

prática, uma diferença de 0,3 V para $n = 1$ assegura para K um valor maior que 10^5, que significa em termos práticos que a reação será quantitativa. Por outro lado, quando a diferença dos valores do potencial padrão definidos pelas equações (I) e (V) é negativa, a reação não é viável; na realidade, processa-se na direção oposta.

H. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

I.45 LEI DE DISTRIBUIÇÃO OU PARTIÇÃO. É bem conhecido o fato de que certas substâncias são mais solúveis em alguns solventes que em outros. Assim, o iodo é muito mais solúvel em dissulfeto de carbono, clorofórmio ou tetracloreto de carbono do que em água. Além disso, quando certos líquidos, tais como o dissulfeto de carbono e água e também éter e água, são agitados em conjunto num recipiente, e a mistura deixada em repouso, os dois líquidos separam-se em duas camadas. Tais líquidos são ditos imiscíveis (dissulfeto de carbono e água) ou parcialmente miscíveis (éter e água), considerando que eles são quase totalmente insolúveis ou parcialmente solúveis entre si. Se o iodo for agitado com uma mistura de dissulfeto de carbono e água, e deixado em repouso, posteriormente será encontrado distribuído entre os dois solventes. Existe um estado de equilíbrio entre a solução de iodo em dissulfeto de carbono e a solução de iodo em água. Verificou-se que, quando se varia a concentração de iodo, a relação das concentrações é constante a cada temperatura dada.

$$\frac{\text{Concentração de iodo em dissulfeto de carbono}}{\text{Concentração de iodo em água}} = \frac{C_2}{C_1} = K_d$$

A constante K_d é conhecida como *coeficiente de partição* ou *de distribuição.* Alguns resultados experimentais estão relacionados na Tabela I.19. É importante observar que a relação c_2/c_1 só é constante quando a substância dissolvida apresenta a mesma massa molecular relativa em ambos os solventes. A *lei de distribuição* ou *partição* pode ser formulada nestes termos: Quando um soluto se distribui em dois solventes imiscíveis, há para cada espécie molecular, a uma dada temperatura, uma relação constante de sua distribuição entre os dois solventes, e esta relação de distribuição é independente de qualquer outra espécie molecular que possa estar presente. O valor dessa relação varia de acordo com a natureza dos dois solventes, a natureza do soluto e a temperatura.

A remoção de um soluto de uma solução aquosa, por meio de um solvente imiscível em água, é denominada *extração por solvente,* técnica que é muitas vezes empregada para separações.

I.46 APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE EM ANÁLISE QUALITATIVA. A seguir, serão dados alguns exemplos da aplicação da extração por solvente em análise qualitativa.

a) Remoção do bromo e do iodo de uma solução aquosa. Quando uma solução aquosa de iodo é agitada com dissulfeto de carbono, a concentração de iodo na camada resultante de dissulfeto de carbono é cerca de 400 vezes

Tabela I.19 Distribuição do iodo entre a água e os solventes orgânicos a 25°C

Concentração de iodo		K_d
na fase orgânica mol·ℓ^{-1}	na fase aquosa mol ℓ^{-1}	
Fase orgânica: dissulfeto de carbono		
1,387	$3,231 \times 10^{-3}$	429
1,017	$2,522 \times 10^{-3}$	403
0,520	$1,261 \times 10^{-3}$	412
0,323	$0,788 \times 10^{-3}$	410
	Média:	413,5
Fase orgânica: clorofórmio		
$0,338 \times 10^{-1}$	$0,25 \times 10^{-3}$	135,2
$1,54 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-3}$	128,3
$2,32 \times 10^{-1}$	$1,84 \times 10^{-3}$	126,1
$3,21 \times 10^{-1}$	$2,42 \times 10^{-3}$	132,6
	Média:	130,6
Fase orgânica: tetracloreto de carbono		
$1,01 \times 10^{-2}$	$1,332 \times 10^{-4}$	75,8
$1,64 \times 10^{-2}$	$2,151 \times 10^{-4}$	76,3
$4,10 \times 10^{-2}$	$5,130 \times 10^{-4}$	80,0
$6,01 \times 10^{-2}$	$7,391 \times 10^{-4}$	81,3
$7,84 \times 10^{-2}$	$9,448 \times 10^{-4}$	82,6
$12,17 \times 10^{-2}$	$14,38 \times 10^{-4}$	84,1
	Média:	80,1

maior que a contida na água. A camada de dissulfeto de carbono pode ser removida com o auxílio de um funil de separação e o processo pode ser repetido. Assim, a concentração de iodo na solução aquosa pode ser reduzida a um valor diminuto, embora, teoricamente, seja impossível reduzi-lo a zero. Os cálculos seguintes ilustrarão esse aspecto.

Exemplo 38. Dez miligramas de iodo estão em suspensão em 12 ml de água, e são agitados vigorosamente com 2 ml de CCl_4 até atingir o equilíbrio. Calcule o peso do iodo remanescente na camada aquosa.

Seja x o peso do iodo (em miligramas) que permanece na fase aquosa. Sua concentração será

$$[I_2]_{aq} = \frac{x}{253,8 \times 12} \text{ em mol } \ell^{-1} \text{ (ou mmol ml}^{-1}\text{)}$$

unidades ($253,8 = 2 \times 126,9$, que é a massa molecular relativa do iodo).

No CCl_4 será encontrado $10 - x$ mg de iodo, sendo sua concentração:

$$[I_2]_{CCl_4} = \frac{(10-x)}{253,8 \times 2} \text{ mol } \ell^{-1}$$

Na Tabela I.19, encontramos o coeficiente de distribuição, $K_d = 80,1$.

$$K_d = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{aq}} = \frac{\frac{(10-x)}{253,8 \times 2}}{\frac{x}{253,8 \times 12}} = \frac{\frac{10-x}{2}}{\frac{x}{12}} = 80,1$$

donde $x = 0,70$ mg.

Se a camada de CCl_4 for drenada, com o auxílio de um funil de separação, e a camada aquosa residual for agitada pela segunda vez com outros 2 ml de CCl_4, a quantidade de iodo ainda remanescente na camada aquosa, y, poderá ser determinada usando-se a equação

$$K_d = 80,1 = \frac{\frac{0,70-y}{2}}{\frac{y}{12}}$$

donde $y = 0,052$ mg.

Pode ser calculado que, após a terceira extração, teremos $3,62 \times 10^{-3}$ mg e, após a quarta, apenas $2,1 \times 10^{-5}$ mg de iodo não estarão extraídos.

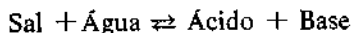
Se, ao invés de três extrações sucessivas com alíquotas de 2 ml de CCl_4, tratássemos a suspensão aquosa original de 10 ml com uma única extração com 6 ml de CCl_4, a massa de iodo remanescente na camada aquosa seria reduzida somente a 0,24 mg, conforme cálculos semelhantes aos acima mencionados. É uma ilustração simples do fato de que, ao efetuarmos as extrações, é mais eficiente e mais econômico processar várias extrações sucessivas com pequenas alíquotas de solvente do que fazer uma única extração com quantidade maior.

O princípio da partição é utilizado na detecção de brometos, de iodetos e na identificação de ambos, um na presença do outro.

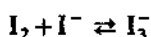
b) Vários testes em análise qualitativa. I) O pentóxido de cromo é mais solúvel em álcool amílico (ou em éter) que em água; por agitação de soluções diluídas com álcool amílico (ou éter), obtém-se nestes últimos solventes uma solução concentrada, e a presença de cromato ou peróxido de hidrogênio é evidenciada por uma coloração azul.

II) O composto tetratiocianatocobaltato de amônio, de fórmula $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$, produzido pela ação de uma solução concentrada de tiocianato de amônio sobre íons cobalto (II), é mais solúvel em álcool amílico que em água; a coloração azul da camada de álcool amílico, devido à formação de uma solução concentrada deste composto, é um teste de muita sensibilidade e característico para cobalto.

c) Estudo da hidrólise. Na hidrólise de um sal de base fraca e ácido forte ou de um ácido fraco e base forte, há um equilíbrio entre o sal, o ácido livre e a base livre. A hidrólise, para os fins aqui considerados, pode ser representada por:

$$\text{Sal} + \text{Água} \rightleftarrows \text{Ácido} + \text{Base}$$

A concentração do ácido fraco ou da base fraca pode ser determinada por uma distribuição entre a água e um outro solvente, como benzeno ou clorofórmio; naturalmente, o coeficiente de partição do ácido ou da base entre a água e o outro solvente deve ser conhecido. O grau de hidrólise pode, então, ser calculado a partir da concentração do sal e da concentração verificada do ácido fraco ou base fraca. Um exemplo de um sal assim é o cloreto de anilina. Ele é parcialmente hidrolisado em anilina e cloreto de hidrogênio. Agitando-se a solução aquosa com benzeno, a anilina se distribuirá entre a água e o benzeno na proporção expressa por seu coeficiente de distribuição. Conhecida a concentração inicial de cloreto de anilina, a concentração da anilina livre na solução aquosa pode ser calculada a partir da concentração na solução de benzeno e, então, deduz-se a concentração total da anilina produzida por hidrólise. Temos, então, dados suficientes para o cálculo do grau de hidrólise.

d) Determinação da constituição dos íons complexos de halogenetos. O iodo é muito mais solúvel numa solução aquosa de iodeto de potássio que em água; isso se deve à formação de íons triiodeto I_3^-. O equilíbrio existente na solução é:

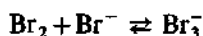
$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Se a solução for titulada com uma solução padrão de tiossulfato de sódio, a concentração total de iodo, tanto I_2 livre como I_3^-, será determinada, desde que nova quantidade de iodo seja liberada do triiodeto (e logo que uma parte do iodo seja removida por interação com o tiossulfato), a fim de manter o equílibrio. Se, no entanto, a solução for agitada com tetracloreto de carbono, no qual somente o iodo seja consideravelmente solúvel, o iodo na camada orgânica estará em equilíbrio com o iodo livre na solução aquosa. Determinando a concentração de iodo na solução de tetracloreto de carbono, pode-se calcular a concentração de iodo livre na solução aquosa, com base no coeficiente de distribuição conhecido, e a partir daí a concentração total de iodo livre presente no equilíbrio. Subtraindo este resultado do iodo total, obtém-se a concentração do iodo combinado (como I_3^-); subtraindo-se este último valor da concentração inicial do iodeto de potássio, deduz-se a concentração do KI livre.

A constante de equilíbrio:

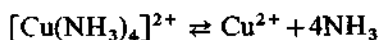
$$K = \frac{[I^-] \times [I_2]}{[I_3^-]}$$

é, então, calculada.

Um método semelhante tem sido utilizado no estudo do equilíbrio entre o bromo e os brometos:

$$Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$$

Medidas de distribuição também têm sido utilizadas para comprovar a presença de íons tetraminocuprato (II), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, numa solução aquosa amoniacal de sulfato de cobre, sendo a partição da amônia livre estudada entre o clorofórmio e a água:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$$

II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DA ANÁLISE QUALITATIVA INORGÂNICA

II.1 INTRODUÇÃO. Antes que o estudante pretenda efetuar as reações analíticas dos vários catíons e aníons apresentadas nos capítulos III e IV, ele deve estar familiarizado com as operações comumente empregadas em análise qualitativa, isto é, com as técnicas de laboratório envolvidas no processo. Considerando que o estudante tenha tido algum treinamento prático em química elementar, ele deve estar familiarizado com operações tais como solução, evaporação, cristalização, destilação, precipitação, filtração, decantação, encurvamento de tubos de vidro, preparação de tubos para calcinação, perfuração de rolhas e construção de frascos lavadores. Estes temas só serão brevemente examinados ou não serão de modo algum abordados nas páginas seguintes.

A análise qualitativa pode ser conduzida em várias escalas. Em *macroanálise*, a quantidade de substância empregada é de 0,5-1 g e o volume de solução tomado para análise é cerca de 20 ml. Na chamada *semimicroanálise*, a quantidade usada para análise é reduzida por um fator de 0,1-0,05, isto é, para cerca de 0,05 g e o volume de solução para cerca de 1 ml. Para *microanálise* o fator é da ordem de 0,01 ou menos. Não há uma linha nítida de demarcação entre semimicro e microanálise. A primeira é chamada análise por centigramas, e a última, análise por miligramas, mas estes termos indicam só, muito aproximadamente, as quantidades usadas na análise. Será notado que somente a escala das operações foi reduzida; as concentrações dos íons permanecem sem variação. Foram desenvolvidas técnicas experimentais especiais para a manipulação de menores volumes e quantidades de precipitados, que serão descritas com mais minúcias. Para análise de rotina por estudantes, a escolha se situa entre semimicro e macroanálise. Há muitas vantagens em adotar a técnica semimicro; estas incluem:

I) Consumo reduzido de substâncias químicas com uma considerável economia no orçamento do laboratório.

II) Maior velocidade da análise, devido ao trabalho com menores quantidades de materiais, e a economia de tempo na execução das várias operações padronizadas de filtração, lavagem, evaporação, saturação com sulfeto de hidrogênio etc.

III) Eficiência de separação aumentada, por exemplo, com a lavagem de precipitados, que pode ser conduzida rápida e eficazmente quando uma centrífuga substitui o filtro.

IV) A quantidade de sulfeto de hidrogênio é consideravelmente reduzida.

V) Mais espaço é economizado tanto nas prateleiras dos reagentes, como mais especialmente nos armários, debaixo das bancadas, para alojar os aparelhos dos estudantes; esta última vantagem pode ser bem utilizada porque reduz o tamanho dos armários das bancadas e assim efetivamente aumenta a acomodação do laboratório.

VI) O desejo de assegurar um treinamento na manipulação de pequenas quantidades de material.

Por essas e também por outras razões, muitos laboratórios agora empregam a técnica semimicro, particularmente para os cursos elementares. Ambos os procedimentos, macro e semimicro, serão vistos separadamente neste livro, a fim de que as necessidades de todos os estudantes possam ser satisfeitas. No entanto, quando a técnica semimicro é adotada, recomenda-se aos estudantes ler as seções que tratam da macroanálise. Pode-se dizer que, quando a técnica geral de semimicroanálise for dominada, não haverá nenhuma dificuldade séria em adaptar um procedimento macro a uma escala semimicro. Além das reações à gota, poucas aplicações da microanálise serão descritas nesta obra.

A análise qualitativa utiliza dois tipos de ensaios: reações por via seca e reações por via úmida. As primeiras são aplicáveis a substâncias sólidas, e as últimas, a substâncias em solução. A maioria das reações por via seca pode ser usada com pequenas modificações para a semimicroanálise. Os ensaios por via seca parecem ter perdido sua popularidade; no entanto, freqüentemente eles fornecem informações úteis num período de tempo comparativamente mais curto, e é desejável que todos os estudantes de análise qualitativa saibam como tais reações ocorrem. São empregadas técnicas diferentes para reações por via úmida em macro, semimicro e microanálise.

II.2 REAÇÕES POR VIA SECA. Vários ensaios úteis podem ser conduzidos por via seca, isto é, sem dissolver a amostra. Instruções para tais operações são dadas abaixo.

1. **Aquecimento.** A substância é colocada num pequeno tubo de calcinação (tubo bulbar), preparado a partir de um tubo de vidro mole e aquecido numa chama de bico de Bunsen, suavemente a princípio e então mais fortemente. Podem também ser empregados pequenos tubos de ensaio de 60-70 mm $\times$ 7-8 mm, que são prontamente obtidos e são mais baratos. Pode ocorrer uma sublimação ou o material pode fundir-se ou decompor-se, acompanhado de modificação na cor, ou desprender um gás que pode ser reconhecido por certas propriedades características.

2. **Ensaios do maçarico de sopro.** Utiliza-se para estes ensaios uma chama luminosa de um bico de Bunsen (entrada de ar completamente fechada), de cerca de 5 cm de comprimento. Produz-se uma *chama redutora* quando se coloca o bico de um tubo de sopro bucal quase fora da chama, e sopra-se suavemente de modo que o cone interno atue sobre a substância em exame. Obtém-se uma *chama oxidante*, mantendo a extremidade do tubo de sopro cerca de um terço dentro da chama e soprando um pouco mais vigorosamente em direção paralela ao topo do queimador; a ponta extrema da chama

é que deve atuar sobre a substância. A Fig. II.1 ilustra as chamas oxidante e redutora.

Os ensaios são conduzidos sobre um pedaço de carvão vegetal limpo, no qual foi feita uma pequena cavidade com um canivete ou uma pequena moeda. Coloca-se na cavidade um pouco da substância, que é aquecida na chama oxidante. Os sais cristalinos rompem-se em fragmentos menores; a queima indica a presença de um agente oxidante (nitrato, nitrito, clorato etc.); mais freqüentemente, a substância pulverizada é mesclada com o dobro do seu volume de carbonato de sódio anidro ou, de preferência, com "mistura fundente" na chama redutora (uma mescla eqüimolar de carbonato de sódio e potássio, sendo que esta tem um ponto de fusão mais baixo que o

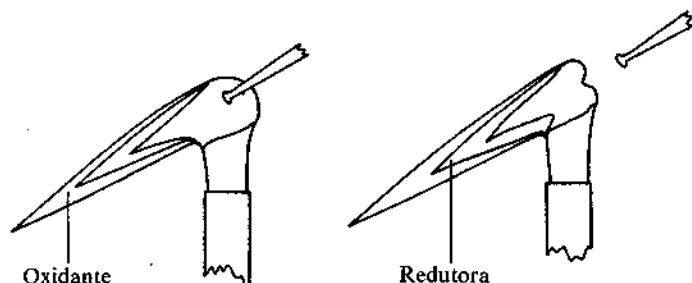



Fig. II.1

carbonato de sódio isoladamente). A reação inicial consiste na formação de carbonatos dos catíons presentes e de sais alcalinos dos aníons. Os sais alcalinos são amplamente adsorvidos pelo carvão poroso e os carbonatos são, na maior parte, decompostos em óxidos e dióxidos de carbono. Posteriormente, os óxidos dos metais podem se decompor ou ser reduzidos a metais, ou podem permanecer inalterados. Os produtos finais da reação são, portanto, metais, metais e seus óxidos, ou óxidos. Os óxidos dos metais nobres (prata e ouro) são decompostos, sem a ajuda do carvão, em metal, que é freqüentemente obtido como um glóbulo, e oxigênio. Os óxidos de chumbo, cobre, bismuto, antimônio, estanho, ferro, níquel e cobalto são reduzidos a um glóbulo de metal fundido (chumbo, bismuto, estanho e antimônio) ou a uma massa sinterizada (cobre) ou a fragmentos metálicos cintilantes (ferro, níquel e cobalto). Os óxidos de cádmio, arsênio e zinco são prontamente reduzidos a metal, mas são tão voláteis que se evaporam e são levados da zona redutora para a oxidante da chama, onde eles são convertidos em óxidos dificilmente voláteis. Os óxidos assim formados são depositados como uma incrustação em torno da cavidade do pedaço de carvão. O zinco produz uma incrustação amarela quando quente, e branca quando fria; a do cádmio é marrom e moderadamente volátil; a do arsênio é branca e acompanhada de odor de alho, devido à volatilização do mesmo. Uma incrustação característica acompanha os glóbulos de chumbo, bismuto e antimônio.

Os óxidos de alumínio, cálcio, estrôncio, bário e magnésio não são reduzidos pelo carvão; eles são infusíveis e tornam-se incandescentes quando fortemente aquecidos. Se a incrustação branca, deixada no pedaço de carvão, tratada com 1 gota de solução de nitrato de cobalto e outra vez aquecida,

produzir uma brilhante cor azul, que provavelmente se deve a um composto ou a uma solução sólida dos óxidos de cobalto e alumínio (azul-de-thenard), isso indica a presença de alumínio; [1] uma cor verde-pálida, provavelmente de composição semelhante (verde-de-rinmann), é indicativa de óxido de zinco; e uma massa rosa-pálido é formada na presença do óxido de magnésio.

3. **Ensaios da chama.** A fim de compreender as operações envolvidas nos ensaios de coloração de chama e os vários testes com pérolas a serem descritos subseqüentemente, é necessário ter algum conhecimento da estrutura da chama não-luminosa do bico de Bunsen (Fig. II.2).

Uma chama não-luminosa de Bunsen consiste em três partes: um cone interno azul (ADB), compreendendo principalmente gás não queimado; uma ponta luminosa em D (que só é visível quando os orifícios de ar estão ligeiramente fechados); um manto externo (ACBD), no qual se produz a combustão completa do gás. As partes principais da chama, de acordo com Bunsen, são claramente indicadas na Fig. II.2. A mais baixa temperatura está na base da chama (*a*), que é empregada para testar substâncias voláteis, a fim de determinar se elas comunicam alguma cor à chama. A parte mais quente

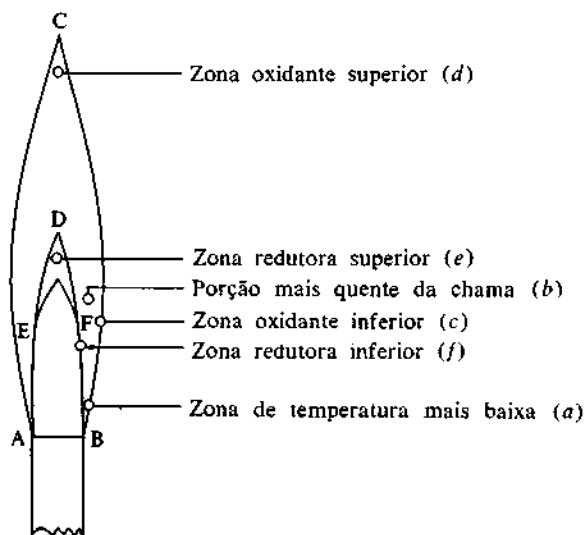



Fig. II.2

da chama é a zona de fusão (*b*); fica cerca de um terço da altura da chama e, aproximadamente, eqüidistante do interior e exterior do manto; é empregada para ensaios de fusibilidade das substâncias, e também conjugada com *a*, para testar as volatilidades relativas das substâncias ou de uma mistura de substâncias. A *zona oxidante inferior* (*c*) está situada na borda mais externa de *b* e pode ser usada para a oxidação de substâncias dissolvidas em pérolas de bórax, carbonato de sódio ou sal microcósmico. A *zona oxidante superior* (*d*) é a ponta não-luminosa da chama; aqui um grande excesso de

1. Também os fosfatos, arseniatos, silicatos e boratos dão a cor azul.

oxigênio está presente e a chama não é tão quente como em *c*. Pode ser usada para todos os processos de oxidação nos quais não é necessária uma temperatura muito alta. A *zona redutora superior* (*e*) está na ponta do cone interno azul e é rica em carbono incandescente; é especialmente útil para reduzir incrustações de óxidos a metal. A *zona redutora inferior* (*f*) está situada na borda interna do manto próximo ao cone azul e é aqui que os gases redutores se misturam com o oxigênio do ar; é uma zona redutora de menor poder que *e* e pode ser empregada para a redução de bórax fundido e pérolas semelhantes.

Agora podemos retornar aos ensaios com chama. Os compostos de certos metais são volatilizados na chama não-luminosa de Bunsen, comunicando-lhe cores características. Os cloretos estão entre os compostos mais voláteis e estes são preparados *in situ*, misturando o composto com um pouco de ácido clorídrico concentrado, antes de efetuar os ensaios. O procedimento é o seguinte: será empregado um fino fio de platina [1] de cerca de 5 cm de comprimento e 0,03-0,05 mm de diâmetro, fixado por fusão na extremidade de um tubo ou bastão de vidro, que serve como suporte. Em primeiro lugar, o fio é inteiramente limpo por imersão em ácido clorídrico concentrado contido em um vidro de relógio e, então, aquecido na zona de fusão (*b*) da chama de Bunsen; o fio está limpo quando não transmite cor à chama. O fio é mergulhado no ácido clorídrico concentrado em um vidro de relógio e, então, numa porção da substância em exame, de modo que um pouco desta adira ao fio. Este é introduzido na zona oxidante inferior (*c*) e, então, se observa a cor transmitida à chama. As substâncias menos voláteis são aquecidas na zona de fusão (*b*); desta maneira, é possível utilizar a diferença em volatilidades para separar os constituintes de uma mistura.

Na Seção **V.2**, reação 3, é apresentada uma tabela mostrando as cores comunicadas à chama por sais de diferentes metais. Faça os ensaios com cloretos de sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário e registre as cores que você observa. Repita os testes com uma mistura de cloretos de sódio e potássio. A coloração amarela devida ao sódio mascara a do potássio. Veja a chama através de duas espessuras de vidro de cobalto; a cor amarela do sódio é absorvida e a chama do potássio aparece carmesim.

O cloreto de potássio é muito mais volátil que os cloretos dos metais alcalino-terrosos. Portanto, é possível detectar potássio na chama oxidante inferior, e cálcio, estrôncio e bário na zona de fusão.

Após todos os ensaios, o fio de platina deve ser limpo com ácido clorídrico concentrado. É melhor conservar o fio permanentemente no ácido. Para isso se escolhe uma rolha que se encaixe bem num tubo de ensaio; faz-se um furo na rolha, através do qual se introduz a vareta de vidro do fio de platina. Enche-se até a metade o tubo de ensaio com ácido clorídrico concentrado, de modo que quando a rolha for colocada em posição, o fio de platina fique imerso no ácido.

Às vezes, acumulam-se substâncias no fio de platina, que são removidas com dificuldade por ácido clorídrico e calor. Por isso, é melhor empregar hidrogenossulfato de potássio fundido. Neste caso, provoca-se a aderência

---

1. Se não há fio de platina disponível, pode ser usado um fio curto de cromel (ou nicromo), dobrado como uma pequena alça em uma das extremidades e inserido em uma rolha de cortiça (para servir como cabo) na outra extremidade. Isso não é tão satisfatório quanto o fio de platina e não é recomendável também.

de uma camada de hidrogenossulfato de potássio sobre o fio de platina, passando o fio quente através de um pedaço do sal sólido. Passando o fio lentamente através de uma chama, a pérola de pirossulfato de potássio, que se forma, desloca-se ao longo do fio, dissolvendo os depósitos de substâncias contaminantes. Quando fria, a pérola é prontamente desalojada. Qualquer pequeno resíduo de pirossulfato se dissolve com rapidez em água, enquanto os últimos traços são comumente removidos por uma simples umidificação com ácido clorídrico concentrado, seguida de aquecimento. O fio de platina, que resulta limpo e brilhante, não comunicará cor à chama.

4. **Ensaios espectroscópicos. Espectros de chama.** A única maneira confiável para empregar ensaios de chama em análise é a de separar a luz em suas raias componentes e identificar os catíons presentes por seus grupos característicos de raias. O instrumento empregado para separar a luz em suas cores componentes é chamado *espectroscópio.* A Fig. II.3 ilustra um modelo simples, que consiste em um colimador A que lança um feixe de raios paralelos sobre o prisma B, montado numa mesa giratória; o telescópio C, através do qual o espectro é observado; e um tubo D que contém uma escala de linhas de referência que podem ser superpostas sobre o espectro. O espectroscópio é calibrado conforme o espectro de substâncias conhecidas, tais como cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de tálio e cloreto de lítio. As linhas

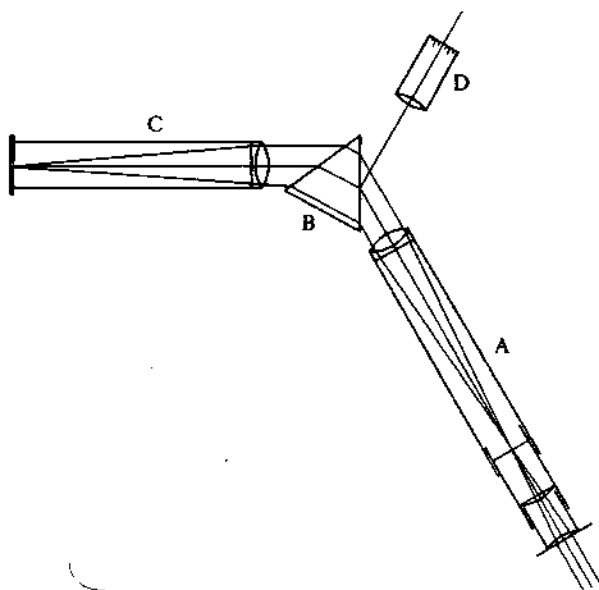



Fig. II.3

principais são dispostas num gráfico, representando os comprimentos de onda como ordenadas e as divisões de escala como abscissas. A curva do comprimento de onda pode, então, ser empregada para obter o comprimento de onda de todas as posições intermediárias e também para estabelecer a identidade dos elementos componentes de uma mistura.

Para ajustar o espectroscópio simples, de mesa, descrito acima (que é sempre montado num suporte rígido), coloca-se um bico aceso de Bunsen em frente do colimador A, a uma distância de cerca de 10 cm da fenda. Por meio de um fio de platina limpo, introduz-se cloreto de sódio na parte mais baixa da chama e gira-se o tubo contendo a fenda ajustável até que a linha do sódio, como vista através do telescópio C, esteja em posição vertical. (Se disponível, é mais conveniente empregar uma lâmpada de sódio de descarga elétrica, tal como a fabricada pela companhia General Electric, que constitui uma fonte de luz de sódio de alta intensidade.) A linha do sódio é então focalizada com precisão, ajustando adequadamente os tubos deslizantes do colimador e o telescópio. Finalmente, a escala D é iluminada colocando uma pequena lâmpada elétrica em sua frente e a escala fica nitidamente focalizada. A fenda deve ser estreita, a fim de que a posição das linhas sobre a escala possa ser notada acuradamente.

Um instrumento menor e mais compacto, que é mais útil para ensaios de rotina em análise qualitativa, é o *espectroscópio de visão direta* dotado de prisma de comparação (Fig. II.4).

A luz originária da "chama" passa no eixo central do instrumento através da fenda, que é ajustável por um parafuso serrilhado lateral. Quando o prisma de comparação é interposto, a metade do comprimento da fenda fica coberta e assim a luz de uma fonte em ângulo reto ao eixo do instrumento incidirá sobre a metade da fenda adjacente à luz direta que entra pela outra metade. Esta luz passa através das lentes de uma objetiva acromática e penetra num conjunto de cinco prismas do tipo de 60°, sendo três de vidro *crown* e dois de vidro *flint* em posição alternada. O conjunto de prismas dá uma dispersão angular de cerca de 11° entre os extremos vermelho e azul do espectro. O espectro resultante, que pode ser focalizado por meio de ajuste de um tubo

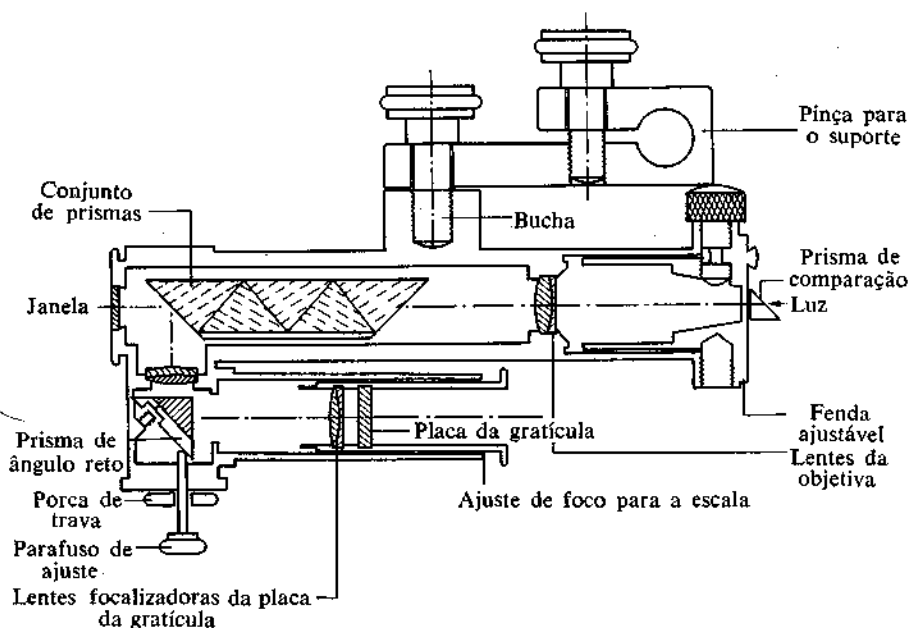



Fig. II.4

deslizante, é observado através da janela. Há um tubo subsidiário adjacente ao tubo principal: o primeiro contém uma gratícula sobre um disco de vidro, que é iluminada quer pela mesma fonte de luz da que é observada ou por uma pequena fonte subsidiária (por exemplo, uma lâmpada de lanterna elétrica). É focalizada por meio de um sistema de lentes compreendendo duas combinações acromáticas, entre as quais se encontra um prisma de ângulo reto. Este prisma dobra o feixe de luz, de modo que ele incide sobre a face do prisma terminal (conjunto dos cinco prismas) e é refletido no olho do observador, onde é visto superposto ao espectro. É provido de um parafuso de ajuste para alterar a posição do prisma de ângulo reto, de modo a ajustar a escala relativa ao espectro. A escala é calibrada diretamente em divisões de 10 nanômetros (ou 100 Å em instrumentos mais antigos) e tem também uma marca indicativa na linha D: ela é calibrada mediante uma fonte de sódio e o parafuso de ajuste é fixado por meio de uma porca de trava. O instrumento pode ser montado num suporte especial.

Se um composto de sódio é introduzido na chama incolor de um bico de Bunsen, ele a cobre de amarelo; se a luz é examinada por meio de um espectroscópio, uma brilhante linha amarela torna-se visível. Estreitando a fenda, podem ser vistas duas finas linhas amarelas. O comprimento de onda médio correspondente a essas duas linhas é $5{,}893 \times 10^{-7}$ m. Os comprimentos de ondas são geralmente expressos em nanômetros (nm). 1 nm = 10^{-9} m; as antigas unidades ångström (Å, 10^{-10} m) e milimícrom (mμ = 10^{-9} m, idêntico ao nm) são agora obsoletas. O comprimento de onda médio das duas linhas de sódio é, portanto, 589,3 nm. Os elementos que são geralmente identificados pelo espectroscópio em análise qualitativa são: sódio, potássio, lítio, tálio e, menos freqüentemente, por causa da comparativa complexidade dos seus espectros, cálcio, estrôncio e bário. Os comprimentos de onda das linhas mais brilhantes, visíveis através de um espectroscópio de visão direta de boa qualidade, estão na Tabela II.1. Como já foi dito, os espectros dos metais alcalino-terrosos são relativamente complexos e formam várias linhas finas, motivo pelo qual se dão os comprimentos de

Tabela II.1 Ocorrência das linhas do espectro

Elemento	Descrição da linha	Comprimento de onda em nm
Sódio	Amarela, dupla	589,0, 589,6
Potássio	Vermelha, dupla	766,5, 769,9
	Violeta, dupla	404,4, 404,7
Lítio	Vermelha	670,8
	Laranja (fraca)	610,3
Tálio	Verde	535,0
Cálcio	Faixa laranja	618,2–620,3
	Verde amarelada	555,4
	Violeta (fraca)	422,7
Estrôncio	Faixa vermelha	674,4, 662,8
	Laranja	606,0
	Azul	460,7
Bário	Faixa verde	553,6, 534,7, 524,3, 513,7
	Azul (fraca)	487,4

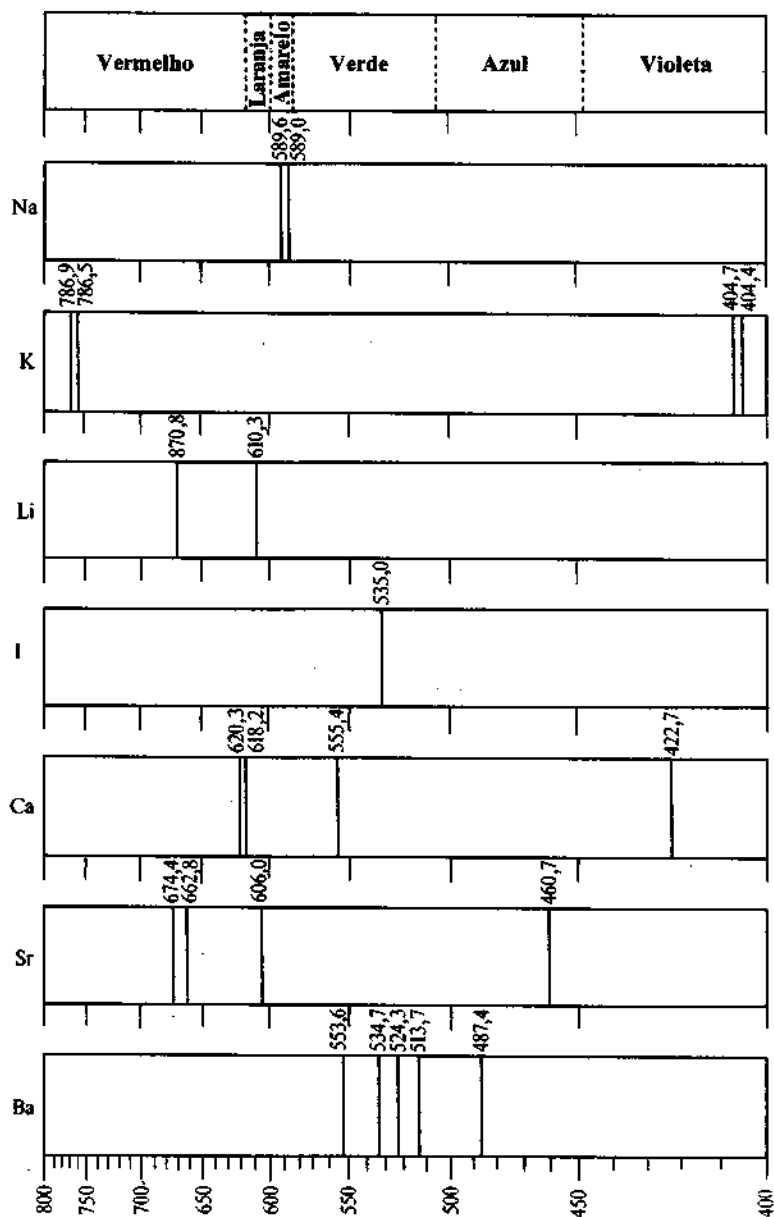



Fig. II.5

onda das linhas mais brilhantes. Se o poder de resolução do espectroscópio for pequeno, elas aparecerão como faixas.

Os espectros de vários elementos são mostrados graficamente na Fig. II.5; as posições das linhas foram representadas em escala.

Um estudo mais extenso está fora do alcance deste livro, portanto, recomenda-se ao leitor a consulta de obras especializadas no assunto.[1]

5. **Ensaios da pérola de bórax.** Um fio de platina, semelhante àquele referido nos ensaios da chama, é usado para os ensaios com pérolas de bórax. A extremidade livre do fio de platina é enrolada como uma pequena alça através da qual um palito de fósforo comum consiga passar. A alça é aquecida ao rubro na chama do bico de Bunsen e então rapidamente mergulhada em bórax pulverizado, $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. O sólido aderente é mantido na parte mais quente da chama. O sal incha-se ao perder sua água de cristalização e contrai-se na alça, formando uma pérola incolor transparente, que se compõe de uma mistura de metaborato de sódio e anidrido bórico.[2]

$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3$$

A conta é umedecida e mergulhada na substância finamente pulverizada de modo que uma diminuta quantidade adere à pérola. É importante empregar uma diminuta quantidade de substância, pois, de outro modo, a pérola tornar-se-á escura e opaca pelo aquecimento subseqüente. Primeiro, a pérola e a substância aderente são aquecidas na chama redutora mais baixa; deixa-se esfriar e observa-se a cor. Elas são, então, aquecidas na chama oxidante mais baixa; deixa-se esfriar e observa-se a cor outra vez.

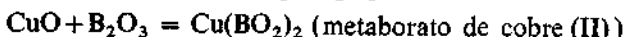
As pérolas coloridas características são produzidas com sais de cobre, ferro, cromo, manganês, cobalto e níquel. O estudante deve conduzir os ensaios da pérola de bórax e sais desses metais e comparar seu resultado com aqueles dados no capítulo III.

Após cada ensaio, a pérola é removida do fio por aquecimento outra vez até a fusão, e então retirada do fio e lançada num recipiente com água. A pérola de bórax constitui também um método excelente para limpar um fio de platina; passa-se a pérola de bórax várias vezes ao longo do fio por aquecimento adequado, retirando-a, então, com um movimento súbito do fio.

As pérolas coloridas de bórax são devidas à formação de boratos coloridos; nos casos em que as diferentes esferas coloridas são obtidas nas chamas oxidantes e redutoras, são produzidos boratos correspondentes a vários estágios de oxidação. Assim, com sais de cobre na chama oxidante, temos:

$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3$$

$$CuO + B_2O_3 = Cu(BO_2)_2 \text{ (metaborato de cobre (II))}$$

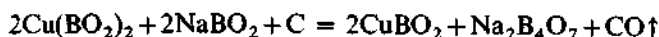
A reação

$$CuO + NaBO_2 = NaCuBO_3 \text{ (ortoborato)}$$

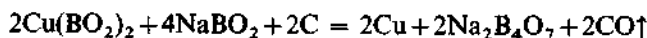
provavelmente também ocorre. Na chama redutora (isto é, na presença de carbono), duas reações podem ocorrer: o sal de cobre (II) colorido é reduzido a metaborato de cobre (I) incolor:

---

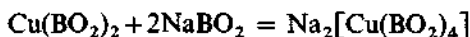
1. Cf. Ahrens, L. H. e Taylor, R. S., *Spectrochemical Analysis*, 2.ª ed., Addison-Wesley, 1961, ou Slavin, M., *Emission Spectrochemical Analysis*, Wiley, 1971.

2. Alguns autores não recomendam o uso de uma alça no fio de platina, pois consideram que uma superfície muito grande de platina fica exposta. De acordo com seu procedimento, a imersão em bórax e o aquecimento alternados são repetidos até que uma pérola de 1,5-2 mm de diâmetro seja obtida. Segurando o fio horizontalmente, reduz-se o risco de a pérola desprender-se da alça. A experiência do autor assegura que o método da alça é muito mais satisfatório que outros, especialmente nas mãos dos principiantes, e porque não consome muito tempo.

$$2Cu(BO_2)_2+2NaBO_2+C = 2CuBO_2+Na_2B_4O_7+CO\uparrow$$

e o borato de cobre (II) é reduzido a cobre metálico, de tal modo que a pérola aparece vermelha e opaca:

$$2Cu(BO_2)_2+4NaBO_2+2C = 2Cu+2Na_2B_4O_7+2CO\uparrow$$

Com sais de ferro, $Fe(BO_2)_2$ e $Fe(BO_2)_3$ são formados nas chamas redutoras e oxidantes, respectivamente.

Alguns autores admitem que o metaborato metálico pode combinar-se com metaborato de sódio para dar boratos complexos do tipo $Na_2[Cu(BO_2)_4]$, $Na_2[Ni(BO_2)_4]$ e $Na_2[Co(BO_2)_4]$:

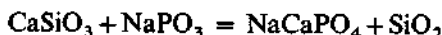
$$Cu(BO_2)_2+2NaBO_2 = Na_2[Cu(BO_2)_4]$$

6. **Ensaios da pérola de fosfatos (ou sal microcósmico).** A pérola é produzida do mesmo modo que a de bórax, exceto que é usado sal microcósmico $Na(NH_4)HPO_4 . 4H_2O$. As pérolas transparentes incolores contêm metafosfato de sódio:

$$Na(NH_4)PHO_4 = NaPO_3+H_2O\uparrow+NH_3\uparrow$$

Este se combina com óxidos metálicos, formando ortofosfatos, que são coloridos. Uma pérola azul de fosfato é obtida com sais de cobalto:

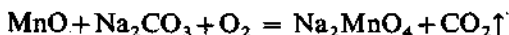
$$NaPO_3+CoO = NaCoPO_4$$

O vidro de metafosfato de sódio exibe uma pequena tendência para se combinar com óxidos ácidos. A sílica, em particular, não é dissolvida pela pérola de fosfato. Quando um silicato é fortemente aquecido, a sílica é liberada na pérola e permanece em suspensão em forma de uma massa semitranslúcida; o assim chamado "esqueleto" de sílica é visto na pérola durante e após a fusão. Esta reação é empregada para a detecção dos silicatos:

$$CaSiO_3+NaPO_3 = NaCaPO_4+SiO_2$$

No entanto, deve-se mencionar que muitos silicatos se dissolvem completamente na pérola de modo que a ausência de um "esqueleto" de sílica não é prova conclusiva de que um silicato não esteja presente.

Em geral, as pérolas de bórax são mais viscosas que as de fosfato, pois elas aderem melhor à alça de platina. As cores dos fosfatos, semelhantes às das pérolas de bórax, são geralmente mais pronunciadas. As várias cores das pérolas de fosfato figuram na Tabela II.2.

7. **Ensaios da pérola de carbonato de sódio.** A pérola de carbonato de sódio é o resultado da fusão de uma pequena quantidade de carbonato de sódio em uma alça de fio de platina numa chama do bico de Bunsen; obtém-se uma pérola branca opaca. Se esta for umedecida e mergulhada em nitrato de potássio e, depois, numa pequena quantidade de um composto de manganês, e o todo aquecido na chama oxidante, formar-se-á uma pérola verde de manganato de sódio:

$$MnO+Na_2CO_3+O_2 = Na_2MnO_4+CO_2\uparrow$$

Com compostos de cromo, obtém-se uma pérola amarela devido à produção de cromato de sódio:

$$2Cr_2O_3+4Na_2CO_3+3O_2 = 4Na_2CrO_4+4CO_2\uparrow$$

Tabela II.2 Ensaios da pérola de sal microcósmico

Chama oxidante	Chama redutora	Metal
Verde quando quente, azul quando fria	Incolor quando quente, vermelha quando fria	Cobre
Marrom amarelada ou avermelhada quando quente, amarela quando fria	Amarela quando quente, incolor para verde quando fria	Ferro
Verde, quente e fria	Verde, quente e fria	Cromo
Violeta, quente e fria	Incolor, quente e fria	Manganês
Azul, quente e fria	Azul, quente e fria	Cobalto
Marrom, quente e fria	Cinza quando fria	Níquel
Amarela, quente e fria	Verde quando fria	Vanádio
Amarela quando quente, amarela esverdeada quando fria	Verde, quente e fria	Urânio
Amarelo-pálida quando quente, incolor quando fria	Verde quando quente, azul* quando fria	Tungstênio
Incolor, quente e fria	Amarela quando quente, violeta* quando fria	Titânio

* Vermelho-sangue quando fundida com um traço de sulfato de ferro- (II).

II.3 REAÇÕES POR VIA ÚMIDA. Estes ensaios são feitos com substâncias em solução. Percebe-se a ocorrência de reação pela formação de precipitado, por desprendimento de gás, ou por mudança de cor. A maioria das reações de análise qualitativa é conduzida por via úmida; maiores detalhes a respeito serão dados nos capítulos seguintes. São de real interesse as notas seguintes acerca dos métodos a serem adotados na condução dos ensaios e devem ser cuidadosamente estudadas.

1. **Tubos de ensaio.** O melhor tamanho para uso geral é de 15 $\times$ 2 cm e 25 ml de capacidade total. É útil lembrar que 10 ml de líquido enchem um tubo de ensaio até uma altura de 5,5 cm. Tubos de ensaio menores são, às vezes, usados para testes especiais. Para aquecer volumes moderados de líquidos, um tubo um pouco maior de cerca de 18 $\times$ 2,5 cm, o chamado "tubo para ebulição", é recomendado. Para a limpeza dos tubos de ensaio emprega-se uma escova.

2. **Copos de béquer.** Os mais úteis para análise qualitativa são os de 50, 100 e 250 ml de capacidade, modelo Griffin. É conveniente dispor de vidros de relógio, de tamanhos apropriados. Para evaporações e reações químicas que tendem a ser violentas, apoiar o vidro de relógio sobre a borda do copo de béquer por meio de bastões de vidro em forma de V.

3. **Matrazes de Erlenmeyer ou cônicos.** Estes devem ser de 50, 100 e 250 ml de capacidade e são úteis para decomposições e evaporações. A introdução de um funil, cujo tubo tenha sido retirado, evita a perda de líquido através do gargalo do matraz e permite o escape de vapor.

4. **Bastões de agitação.** Um bastão de vidro de cerca de 4 mm de diâmetro é cortado em comprimentos adequados e as extremidades são arredondadas na chama de um bico de Bunsen. Os bastões devem ter cerca de 20 cm de comprimento para uso com tubos de ensaio, e de 8-10 cm de comprimento

para trabalho com cápsulas e pequenos copos de béquer. Tubos abertos não devem ser usados como bastões de agitação. Um bastão pontiagudo numa extremidade, preparado por aquecimento na chama, estirado quando está mole como na preparação de um bico e então cortado em dois, é usado para furar o vértice do cone de um papel de filtro para possibilitar a transferência do conteúdo por meio de um fluxo de água de um frasco lavador para outro recipiente.

Um bastão com uma extremidade de borracha, ou seja, um "policial", é usado para remover qualquer sólido aderido às paredes dos recipientes de vidro. Existe comercialmente um bastão de polietileno, com um pequeno remo em forma de lâmina de leque em cada extremidade, que funciona como um "policial" satisfatório a uma temperatura ambiente: pode ser dobrado em qualquer forma.

5. **Frasco lavador.** Pode consistir em um frasco de fundo chato de 500 ml, e a tampa, com dois tubos, deve ser de preferência de borracha (Fig. II.19*a*). É recomendável que o frasco lavador seja mantido pronto para uso, cheio com água quente, pois é comum lavar precipitados com água quente; esta passa através do papel de filtro mais rapidamente e tem maior poder solvente que a água fria, de modo que se requer menor quantidade para uma lavagem eficiente. Um pano ou um cordão de asbesto deve ser enrolado em torno do gargalo do frasco para proteger a mão.

Pode ser colocada uma pêra de borracha no tubo mais curto, como na Fig. II.19*b*. Esta forma de frasco de lavagem é altamente conveniente e é mais higiênica do que o tipo que requer sopro bucal.

Para utilizar os frascos lavadores de polietileno (Fig. II.19*d*), basta comprimir suas paredes elásticas. A pressão empurra o líquido através do tubo. A velocidade do fluxo pode ser regulada facilmente, variando a pressão exercida pela mão. Quando em repouso, as paredes do frasco voltam à forma normal e o ar é sugado para dentro do tubo; uma vez que o ar borbulha através do líquido, este estará sempre saturado com oxigênio dissolvido e isto poderá interferir em alguns dos testes. Estes frascos não podem ser aquecidos e, embora possam conter líquidos quentes, seu uso se torna inconveniente pela dificuldade de manuseá-los, quando estão quentes.

6. **Precipitação.** Quando se requer um excesso de um reagente na formação de um precipitado, isso não significa que uma quantidade excessiva deva ser empregada. Na maioria dos casos, a menos que seja especificamente estipulada, só uma quantidade moderada, além daquela requerida para completar a reação, é necessária. Comumente, esta é melhor detectada, filtrando um pouco da mistura e testando o filtrado com o reagente; se não ocorrer uma precipitação posterior, já foi adicionado suficiente excesso de reagente. Deve-se sempre ter em mente que um grande excesso do agente precipitante pode conduzir à formação de íons complexos e conseqüente solução parcial do precipitado; além disso, um desnecessário excesso do reagente é uma perda e pode gerar complicações em um estágio subseqüente da análise. Quando, no estudo das reações de íons, as concentrações dos reagentes são conhecidas, é possível julgar o volume necessário do reagente por um cálculo mental rápido.

7. **Precipitação com sulfeto de hidrogênio.** Esta operação é de tal importância em análise qualitativa que merece um estudo minucioso. Um método,

que às vezes é empregado, consiste em passar uma corrente de gás em forma de bolhas através da solução contida num béquer aberto, tubo de ensaio ou frasco cônico; este processo é chamado método de borbulhamento. A eficiência do método é baixa, particularmente em solução ácida. Verifica-se a absorção do gás na superfície das bolhas e, desde que o gás seja absorvido lentamente, a maior parte se desprende e se perde no ar da capela. É preciso lembrar que o gás é altamente tóxico. O método de borbulhamento não é recomendável e não deve ser usado para macroanálise. O processo mais satisfatório (o método da "pressão") é melhor descrito com a ajuda da Fig. II.6. A solução é contida num pequeno frasco cônico (A) que tem uma rolha e um tubo de entrada; B é um frasco lavador, contendo água, e serve para remover qualquer gotícula de ácido clorídrico que possa ter sido levada do aparelho de Kipp pela corrente de gás; C é uma válvula que controla o fluxo de gás do gerador, enquanto a válvula D provê um controle adicional[1] para o fluxo de gás. O frasco cônico é conectado ao de lavagem por um tubo curto de borracha. A rolha é, a princípio, afrouxada no gargalo do frasco e a corrente de gás ligada (primeiro o C e depois o D), de modo a deslocar a maior parte do ar no frasco: isto não tomará mais do que 30 segundos. Com o gás fluindo, a rolha é inserida firmemente e o frasco é agitado suavemente com um movimento rotatório; deve-se evitar a salpicadura do tubo de descarga do sulfeto de hidrogênio com o líquido. Para assegurar que todo o ar foi expelido, é aconselhável afrouxar a rolha do frasco A outra vez, para livrar-se do gás, e então arrolhá-lo firmemente. Prosseguir o processo de passagem do gás com leve rotação do frasco até que o borbulhamento do gás no frasco B tenha quase cessado.[2] Neste ponto, a solução no frasco A deverá estar saturada com

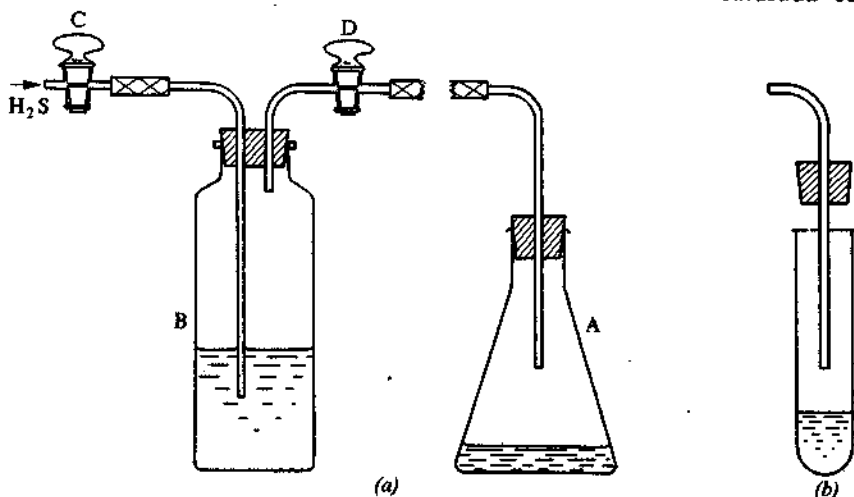



Fig.II.6

1. A válvula D é opcional; ela evita a difusão de ar para o frasco lavador e assim assegura um quase imediato suprimento de sulfeto de hidrogênio.

2. É preciso ter em mente que o gás pode conter uma pequena proporção de hidrogênio atribuída àquela presente no sulfeto de ferro (II) comercial; o deslocamento do gás no frasco (ao afrouxar a rolha), quando o borbulhamento diminui consideravelmente, assegura completa precipitação.

sulfeto de hidrogênio e a precipitação dos sulfetos deverá ser completa; normalmente, isto requer só alguns minutos. A precipitação completa deve ser testada, separando o precipitado por filtração e repetindo o procedimento com o filtrado até que o sulfeto de hidrogênio não produza nenhuma outra precipitação. Ocasionalmente, um tubo de ensaio toma o lugar do frasco cônico, com rolha (*b*). O tubo de descarga deve ser perfeitamente limpo após cada precipitação. As vantagens do método de "pressão" são: uma grande superfície do líquido está em contato com o gás e evita o escape de grandes quantidades de gás não usado.

Como alternativa, uma solução aquosa saturada de sulfeto de hidrogênio pode ser usada como reagente. Esta pode ser preparada mais facilmente no frasco B da Fig. II.6. Tal reagente pode ser mais convenientemente usado em laboratórios escolares ou demonstrações em salas de aula no estudo das reações de íons. Para uma precipitação quantitativa de sulfetos (por exemplo, para separação de metais), o uso de gás sulfídrico é, no entanto, recomendável.

8. **Filtração.** O propósito da filtração é, naturalmente, o de separar o licor-mãe e o excesso de reagente do precipitado. Em geral, é utilizado um papel de filtro de textura moderadamente fina. O tamanho do papel de filtro é controlado pela quantidade do precipitado e não pelo volume da solução. A borda mais alta do papel de filtro deverá estar cerca de um centímetro acima da borda superior do funil de vidro. A solução não deve nunca ocupar mais que dois terços da capacidade do funil. Os líquidos contendo precipitados devem ser aquecidos antes da filtragem, exceto em casos especiais, como naquele do cloreto de chumbo, que é eminentemente mais solúvel em água quente do que em fria. Os precipitados gelatinosos que comumente obstruem os poros do papel de filtro, e assim reduzem de modo considerável a velocidade da filtração, podem ser filtrados através do papel dobrado ou de várias folhas de papel de filtro colocadas sobre a placa de um funil de Buchner (Fig. II.9*b* ou *c*); tal processo pode ser utilizado quando a quantidade do precipitado for grande e este for decantado. O melhor método é adicionar um pouco de polpa de papel de filtro à solução e então filtrar normalmente. A polpa de papel de filtro pode consistir em: pequenos pedaços de papel de filtro, do tipo sem cinzas; um "acelerador" de filtração ou "tablete sem cinzas" (Whatman); ou polpa de papel de filtro analítico, sem cinzas, "dispersada a seco" (Schleicher e Schuell, E.U.A.). Todas as várias formas de polpa pura de papel de filtro aumentam a velocidade de filtração, retendo parte do precipitado e assim evitando a obstrução dos poros do papel de filtro.

Quando um precipitado tende a passar através do papel de filtro, é, com freqüência, um bom recurso adicionar um sal de amônio, tal como cloreto ou nitrato de amônio, à solução; isso ajudará a evitar a formação de soluções coloidais. A adição de um "acelerador" de filtração Whatman pode ser também vantajosa.

Um precipitado pode ser *lavado* por decantação, sendo retido tanto quanto possível no recipiente durante as primeiras duas ou três lavagens, e o precipitado será então transferido para o papel de filtro. Este procedimento é desnecessário para precipitados grosseiros, cristalinos, facilmente filtráveis, já que a lavagem pode ser conduzida diretamente sobre o papel

de filtro. Isso é feito, primeiro, dirigindo um jato de água de um frasco lavador em torno da borda superior do filtro e seguindo para baixo, em espiral, em direção ao precipitado no ápice; o filtro se enche até o meio ou até dois terços em cada lavagem. A finalização da lavagem, isto é, a remoção do agente precipitante, é testada por meios químicos. Assim, se um cloreto deve ser removido, usa-se solução de nitrato de prata. Se a solução deve ser testada para acidez ou alcalinidade, uma gota da solução agitada até a total homogeneização, retirada com a extremidade de um bastão de vidro, é colocada em contato com uma pequena tira de papel de tornassol neutro ou papel de teste de "amplo espectro" ou "universal" (Seção **I.22**) em um vidro de relógio. Outros papéis de teste são empregados da mesma forma.

9. **Remoção do precipitado do filtro.** Se o precipitado for volumoso, uma quantidade suficiente para exame pode ser retirada com o auxílio de uma pequena espátula de níquel ou aço inoxidável. Se a quantidade de precipitado for pequena, um ou dois métodos podem ser empregados: no primeiro, um pequeno furo é feito na base do papel de filtro com um bastão de vidro afilado, e o precipitado passa para um tubo de ensaio ou um pequeno copo de béquer com um jato de água do frasco lavador; no segundo, o papel de filtro é removido do funil, aberto sobre um vidro de relógio e raspado com uma espátula.

Freqüentemente, é necessário dissolver um precipitado por completo. Isso se faz mais facilmente quando se derrama o solvente, de preferência, enquanto quente, sobre o filtro e se repete o procedimento, se necessário, até que todo o precipitado tenha se dissolvido. Quando somente uma pequena quantidade do precipitado for disponível, o papel de filtro e o precipitado podem ser aquecidos e filtrados com o solvente.

10. **Meios para auxiliar a filtração.** O dispositivo mais simples é usar um funil com colo longo, ou melhor, fixar um tubo de vidro de pequeno diâmetro interno, com cerca de 45 cm de comprimento e dobrado como ilustra a Fig II.7, ao funil por meio de um tubo de borracha. A extremidade inferior do tubo ou do funil deverá tocar a parede do recipiente no qual o filtrado está sendo colhido, a fim de evitar a salpicadura. A velocidade de filtração depende, entre outros fatores, do comprimento da coluna de água.

Quando grandes quantidades de líquidos e/ou precipitados devem ser manipuladas, ou caso se deseje uma rápida filtração, é empregada a filtração sob pressão reduzida. Para isso se utiliza um frasco de filtração de 250—500 ml de capacidade, provido de uma rolha de borracha com dois orifícios; um tubo longo de vidro é passado através de um orifício, e um tubo curto de vidro, com uma torneira de vidro em sua extremidade superior, através do outro orifício. A saída lateral do frasco é conectada por meio de um tubo de borracha de parede espessa (tubo para "pressão") a outro frasco, no gargalo do qual se adapta um funil mediante uma rolha de borracha (Fig. II.9*a*). Aplicando sucção ao papel de filtro, colocado no funil da maneira habitual, ele será sugado, particularmente quando o volume de líquido no funil for pequeno. Para superar essa dificuldade, o papel de filtro deve ser sustentado no funil. Para tal propósito, emprega-se um cone de filtro Whatman (n.° 51), feito de papel de filtro especialmente

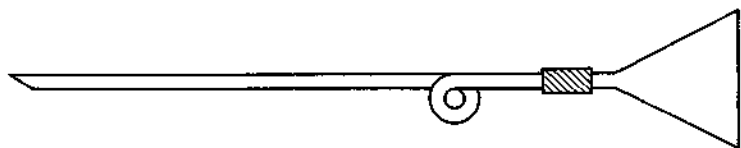



Fig. II.7

endurecido, ou um suporte de papel de filtro Schleicher e Schuell (E.U.A., n.º 123), feito de um material do tipo da musselina, que não retardará a filtração. Ambos os tipos de suporte são dobrados com o papel de filtro para formar o tipo normal de cone (Fig. II.8). Após o papel de filtro ter sido apoiado no funil, a filtração pode ser conduzida de maneira normal sob o vácuo parcial criado pela bomba, sendo fechada a torneira T. Quando a filtração estiver completa, a torneira T é aberta, permitindo a entrada de ar no aparelho, que atinge a pressão atmosférica; o funil de filtração pode ser agora removido do frasco.

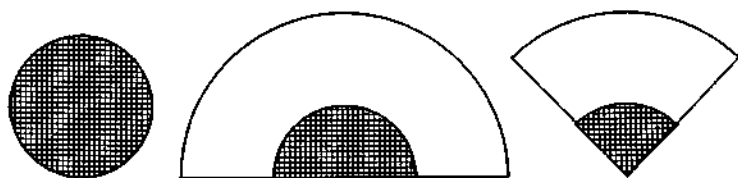



Fig. II.8

Para uma grande quantidade do precipitado, emprega-se um pequeno *funil de Buchner* (Fig. II.9b, ampliado para maior clareza). Este consiste em um funil de porcelana ao qual foi incorporada uma placa perfurada. Duas folhas de papel de filtro bem adaptadas cobrem a placa. O funil de Buchner é colocado no frasco de filtração por meio de uma rolha de cortiça. Quando o volume de líquido é pequeno, este pode ser coletado num tubo de ensaio, que se coloca dentro do frasco de filtração. O funil de *placa perfurada Jena*[1] (Fig. II.9*c*) é essencialmente um funil de Buchner transparente; sua grande vantagem sobre o funil de Buchner de porcelana reside na facilidade de verificar quando o funil está perfeitamente limpo.

As soluções fortemente ácidas ou alcalinas não podem ser filtradas com papel de filtro comum. Elas podem ser filtradas através de um chumaço de lã de vidro ou de asbesto colocado no vértice de um funil de vidro. Um método mais conveniente, aplicável a soluções fortemente ácidas e moderadamente básicas, é o uso de um *funil de vidro sinterizado* (Fig. II.9*d*); a placa filtrante, que é disponível em vários graus de porosidade, é fundida em um funil de vidro resistente (borossilicato). A filtração é conduzida sob pressão reduzida exatamente como um funil de Buchner.

11. **Evaporação.** O processo analítico pode especificar evaporação para diminuir o volume ou evaporação até a secura. Ambas as operações podem

1. É disponível comercialmente um funil de placa perfurada (*slit sieve*) de pirex com 65 mm de disco.

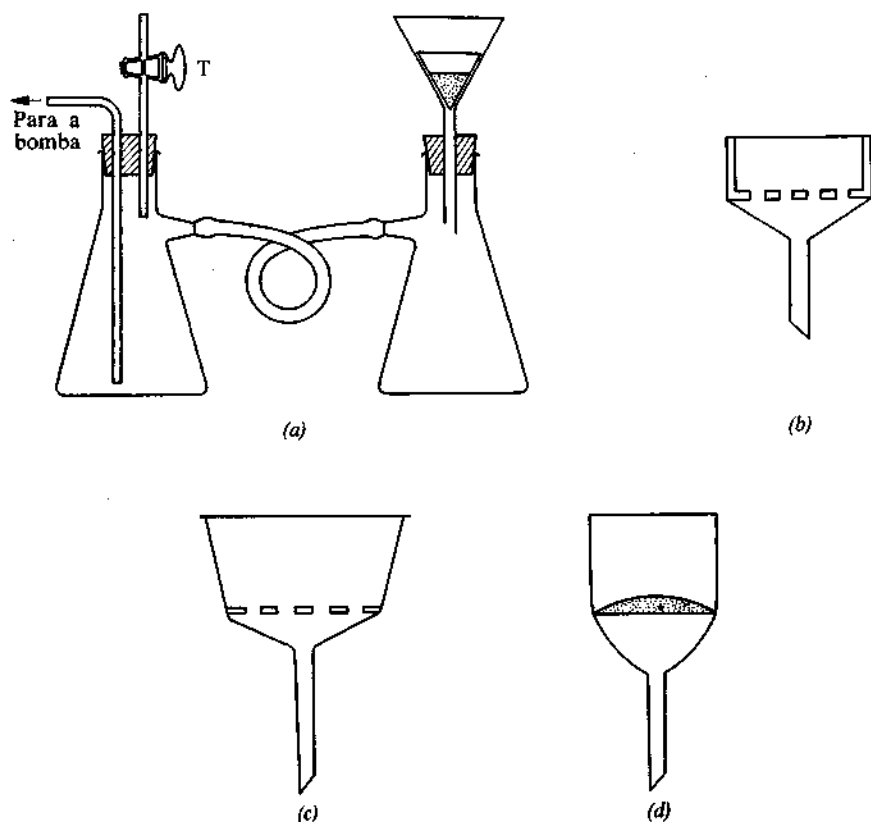



Fig. II.9

ser convenientemente conduzidas numa placa de evaporação ou cápsula de porcelana; a capacidade do recipiente deverá ser tão pequena quanto possível para a quantidade do líquido que está sendo diminuído em volume. A evaporação mais rápida é conseguida pelo aquecimento da placa diretamente numa tela de arame. Para vários propósitos, um banho-maria (um copo de béquer com água até a metade, mantida no ponto de ebulição, é bastante adequado) servirá como fonte de calor; a taxa de evaporação, naturalmente, é menor do que por aquecimento direto em uma chama. Se houver desprendimento de fumo corrosivo durante a evaporação, o processo deve ser conduzido na capela. Quando evaporando à secura e a fim de diminuir as salpicaduras e percussões, é desejável remover a placa, enquanto ainda haja um pouco de líquido remanescente. A capacidade calorífica da placa de evaporação é em geral suficiente para completar a operação sem aquecimento posterior.

A redução em volume de uma solução pode ser também feita por aquecimento direto em um pequeno copo de béquer sobre uma tela de arame ou aquecendo a solução num tubo de ensaio largo (tubo para ebulição) preso num suporte sobre chama livre; no último caso, deve-se ter cuidado para que o líquido não apresente uma percussão violenta pela

Fig. II.10

formação de bolsas de vapor. Um útil dispositivo *antipercussão,* aplicável para soluções das quais os gases devem ser removidos (sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre etc.) por ebulição, é ilustrado na Fig. II.10. Consiste em um tubo de vidro fechado à cerca de 1 cm de uma extremidade, que é introduzido na solução. O dispositivo não deve ser usado em soluções que contenham um precipitado.

12. **Secagem de precipitados.** A secagem parcial, que é suficiente em muitos casos, efetua-se abrindo o filtro, deixando-o sobre vários papéis de filtro secos, de modo que absorvam a água. Uma secagem mais completa é obtida pela colocação do funil contendo o papel num "cone de secagem" (um cone ou cilindro oco de ferro estanhado), que repousa sobre um banho de areia ou sobre uma tela de arame e é aquecido por meio de uma pequena chama. O funil é assim exposto a uma corrente de ar quente, que rapidamente seca o filtro e o precipitado. Deve-se ter muito cuidado para não carbonizar o papel de filtro. Um método mais seguro, porém mais lento, é colocar o funil e o papel de filtro, ou só o papel de filtro sobre um vidro de relógio, dentro de uma estufa a vapor.

13. **Limpeza da aparelhagem.** É preciso enfatizar a importância de usar aparelhagem limpa. Todo o material de vidro deve ser mantido limpo. Alguns minutos devem ser devotados à limpeza geral no fim do dia de trabalho. O estudante não deve esquecer que a sujeira úmida é muito mais fácil de ser removida que a sujeira seca. Deve ser usada uma escova especial para limpar os tubos de ensaio e outros aparelhos de vidro. Os tubos de ensaio podem ser invertidos na estante para que sequem. Outros aparelhos, após enxaguados com água destilada, devem ser secos com "panos para vidro", isto é, um pano que tenha sido lavado pelo menos uma vez e não contenha partículas que possam arranhar o vidro.

Os aparelhos de vidro que pareçam estar particularmente sujos ou engordurados são limpos mergulhando-os em ácido cromossulfúrico (ácido sulfúrico concentrado contendo cerca de 100 g de dicromato de potássio por litro), seguido de uma boa lavagem com água de torneira e, depois, com água destilada.

14. **Algumas sugestões para o trabalho.** *a)* Trabalhar sempre de forma ordenada e sistemática. Lembre-se que uma bancada ordenada é sinal de uma mente metódica. Um pano absorvente é útil para limpar líquidos derramados sobre as bancadas. Todos os aparelhos de vidro e porcelana devem ser escrupulosamente limpos.

b) Os frascos de reagentes e suas rolhas não devem ser deixados na bancada. Eles devem ser colocados de volta em seus devidos lugares nas prateleiras, imediatamente após o uso. Manter os frascos de reagente sempre cheios.

c) Quando for realizar um ensaio que dependa da formação de um precipitado, verificar se a solução a ser testada e os reagentes estão absolutamente livres de partículas em suspensão. Se não for este o caso, filtre as soluções primeiro.

d) Não desperdice gás ou produtos químicos. O tamanho da chama de Bunsen não deve ser maior do que o absolutamente necessário. Apagá-la quando não estiver sendo utilizada. Evitar o emprego desnecessário de um excesso de reagentes. Os reagentes devem sempre ser adicionados em quantidades adequadas.

e) Preste particular atenção à eliminação dos resíduos. Nem ácidos fortes nem álcalis fortes devem ser jogados na pia; devem ser bem diluídos primeiro e a pia enxaguada com muita água. Os sólidos (cortiça, papel de filtro etc.) devem ser colocados em caixas especiais, previstas para tal fim no laboratório. De modo algum devem ser atirados na pia.

f) Todas as operações envolvendo a passagem de sulfeto de hidrogênio por uma solução, evaporação de ácidos concentrados, evaporação de soluções para a remoção de sais de amônio e desprendimento de vapores ou gases venenosos ou desagradáveis, devem ser conduzidas na capela.

g) Todos os resultados, quer positivos, negativos ou inconclusivos, devem ser registrados claramente em um caderno de notas no momento em que são obtidos. O registro das experiências não deve ser postergado até que o estudante deixe o laboratório. Além de inexatidões que podem assim aparecer, o hábito de fazer experiências e registrar imediatamente é algo que deve ser desenvolvido desde o começo.

h) Se a análise estiver incompleta no fim do dia de trabalho no laboratório, rotule todas as soluções e precipitados claramente. É um bom hábito cobri-los com papel de filtro para evitar a entrada de poeira etc.

II.4 APARELHAGEM E OPERAÇÕES SEMIMICROANALÍTICAS. A técnica essencial de semimicroanálise não difere muito daquela da macroanálise. Desde que trabalhemos com volumes da ordem de 1 ml, a escala dos aparelhos é reduzida. Pode-se dizer que tão logo a técnica simples tenha sido dominada, o estudante achará tão fácil manipular esses pequenos volumes e quantidades quanto trabalhar com volumes e quantidade maiores em tubos de ensaio comuns (150 $\times$ 20 mm) e aparelhos afins. As várias operações demandam menos tempo e o consumo de produtos químicos e materiais de vidro é reduzido consideravelmente; estes dois fatores são de grande importância, quando tempo e dinheiro são limitados. Deve-se ter especial cuidado em manter os aparelhos e a bancada de trabalho escrupulosamente limpos.

1. **Tubos de ensaio e de centrífuga.** Pequenos tubos de ensaio de pirex (geralmente, 75$\times$10 mm, 4 ml, às vezes, 100$\times$12 mm, 8 ml) são usados para reações que não requeiram ebulição. Quando um precipitado deve ser separado por centrifugação, geralmente emprega-se um tubo de ensaio com fundo afunilado conhecido como *tubo de centrífuga* (Fig. II.11*d*); aqui também os conteúdos não podem ser fervidos, pois podem ocorrer "estalos". Vários tamanhos são disponíveis; o tubo de centrífuga de 3 ml é o mais amplamente utilizado e será adotado como padrão neste livro. Para concentração rápida de uma solução por meio de chama livre, o *tubo de ebulição semimicro* (60 $\times$ 25 mm, de pirex, Fig. II.11*c*) será considerado conveniente.

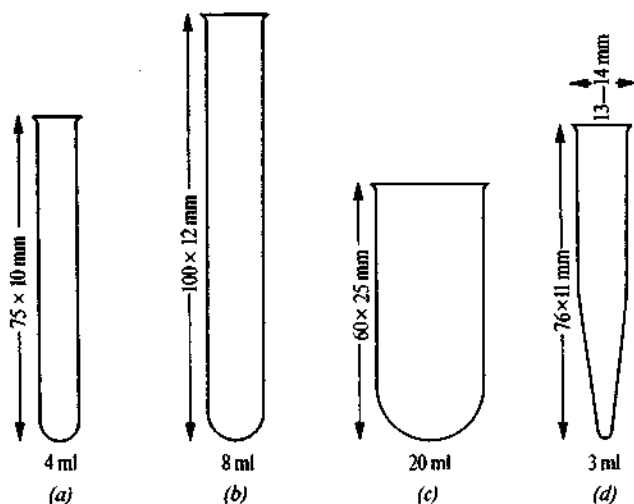



Fig. II.11

2. **Bastões de agitação.** As soluções não se misturam facilmente em tubos de ensaio semimicro e tubos de centrífuga. A mistura é feita por meio de bastões de agitação. Estes podem ser feitos prontamente, cortando bastões de vidro de 2 mm de diâmetro, em comprimentos de 12 cm. Pode ser feito um cabo, se desejado, aquecendo o bastão a cerca de 1 cm de uma extremidade e dobrando num ângulo de 45° (Fig. II.12*b*). As bordas cortantes são

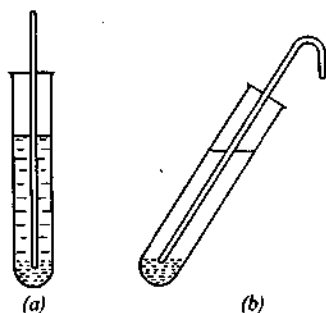



Fig. II.12

polidas no fogo, aquecendo por um curto período de tempo. Lavando um precipitado com água ou com outro líquido, é essencial agitar o precipitado de modo que cada partícula seja posta em contato com um volume tão grande de líquido quanto possível; isso é melhor feito, segurando o tubo quase na posição horizontal, para espalhar o precipitado sobre uma ampla superfície e então agitar a suspensão.

3. **Conta-gotas.** Para manipular líquidos, geralmente emprega-se um *conta-gotas* (também chamado pipeta conta-gotas). São mostradas duas variedades na Fig. II.13*a* e *b*. A primeira tem aplicação em frascos de reagentes de 30

ou 60 ml de capacidade (1 ou 2 onças fluídas), e, portanto, pode ser chamada um *conta-gotas de reagente*; o capilar da última (*b*) é longo o suficiente para atingir o fundo de um tubo de centrífuga de 3 ml, e é usado para remover líquidos sobrenadantes dos tubos de ensaio e tubos de centrífugas para a adição quantitativa de reagentes. O conta-gotas (*b*) será chamado *conta--gotas capilar.*

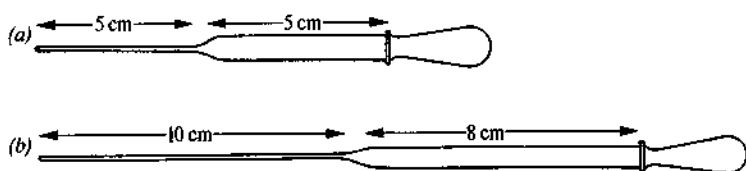



Fig. II.13

Embora ambos os tipos de conta-gotas sejam disponíveis no mercado, é, no entanto, uma operação simples (e prática excelente) fazê-los com tubo de vidro. Para fazer um conta-gotas capilar, tome um pedaço de tubo de vidro com cerca de 20 cm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno e aqueça próximo ao centro da chama do bico de Bunsen ou maçarico, girando lentamente todo o tempo. Quando o centro tiver amolecido, deixe o vidro engrossar um pouco, continuando o aquecimento e girando enquanto se exerce uma leve pressão para dentro a partir das extremidades. Remova o tubo da chama e estire devagar a porção amolecida para formar um capilar de paredes espessas com cerca de 20 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro. Quando estiver frio, corte o capilar no ponto médio com uma lima. Use o fogo para polir as extremidades dos capilares girando na chama por um momento. Para que uma pequena pêra de borracha possa se adaptar firmemente na extremidade mais larga, aqueça-a cautelosamente numa chama até que comece a amolecer e, enquanto estiver girando lentamente, abra-a com uma lima ou um alargador triangular do soprador de vidro; alternativamente, a extremidade amolecida do tubo pode ser rapidamente prensada contra uma placa de asbesto ou uralita ou sobre uma superfície inerte. Um conta--gotas de reagente é feito de maneira semelhante, exceto que é desnecessário engrossar consideravelmente a parte central do tubo antes de estirar.

Antes do uso, os conta-gotas devem ser calibrados, isto é, o volume da gota produzida deve ser conhecido. Introduza certa quantidade de água destilada no conta-gotas limpo, mergulhando a extremidade capilar em água destilada contida num béquer e comprimindo a pêra de borracha. Segure o conta-gotas verticalmente sobre uma proveta de 5 ml de capacidade, seca e limpa, e comprima suavemente a pêra de borracha. Conte o número de gotas até que o menisco atinja a marca dos 2 ml. Repita a calibração até que obtenha dois resultados que não difiram por mais de 2 gotas. Calcule o volume de uma gota. O conta-gotas deve proporcionar entre 30 e 40 gotas por ml. Cole um pequeno rótulo na parte superior do conta-gotas, dando o número de gotas por ml.

A forma comercial padrão de um *conta-gotas medicinal,* com uma ponta de 1,5 mm de diâmetro interno e 3 mm de diâmetro externo, libera gotas de

soluções aquosas diluídas de cerca de 0,05 ml de volume, isto é, cerca de 20 gotas por ml. Este conta-gotas é um tanto mais robusto que o mostrado na Fig. II.13*a*, pois tem um capilar mais curto e mais grosso. Isso pode ser uma vantagem para principiantes, mas o tamanho da gota (cerca de 20 por ml) pode ser ligeiramente grande demais quando se trabalha com volumes da ordem de 1 ml. No entanto, se este conta-gotas for usado, deve ser calibrado como descrito no parágrafo anterior.

É preciso lembrar que o volume da gota liberada por uma pipeta depende da densidade, tensão superficial etc. do líquido. Se o conta-gotas libera 20 gotas de água destilada, o número de gotas por ml de outros líquidos será muito aproximado ao que se segue: soluções aquosas diluídas, 20-22; ácido clorídrico concentrado, 23-24; ácido nítrico concentrado, 36-37; ácido sulfúrico concentrado, 36-37; ácido acético, 63; e solução de amônia concentrada, 24-25.

4. **Frascos de reagentes e reagentes.** Um *frasco de reagente semimicro* pode ser facilmente construído introduzindo um conta-gotas de reagente através de uma rolha de cortiça ou borracha que se adapta a um frasco de 30 ou 60 ml, como na Fig. II.14*a*. Tais frascos conta-gotas (Fig. II.14*b*) podem ser comprados; as rolhas desses frascos são comumente feitas de borracha dura ou composições de plástico, e estas, bem como a pêra de borracha, são atacadas por ácidos inorgânicos concentrados. Um frasco conta-gotas de 30 ml de capacidade com uma cobertura de vidro intercambiável é também encontrado no mercado. Os frascos *a* e *b* não podem ser utilizados para ácidos concentrados e outros líquidos corrosivos por causa de sua ação sobre as rolhas. Os recipientes mais simples para tais líquidos corrosivos são frascos conta-gotas T.K. de 30 ou 60 ml de capacidade (Fig. II.14*d*).

Cada estudante deve contar com uma sólida estante de madeira, uma bateria de reagentes em frascos de 30 ml ou, de preferência, 60 ml. Os seguintes são usados no laboratório do autor. Alguns preferem ter solução de amônia, concentrada em um frasco T.K., e os ácidos minerais diluídos nos frascos para reagentes dotados de conta-gotas de reagentes. Outros preferem ter ácido clorídrico diluído de 2,5-3M de concentração. Estas são questões de preferência pessoal, e a decisão será do professor.

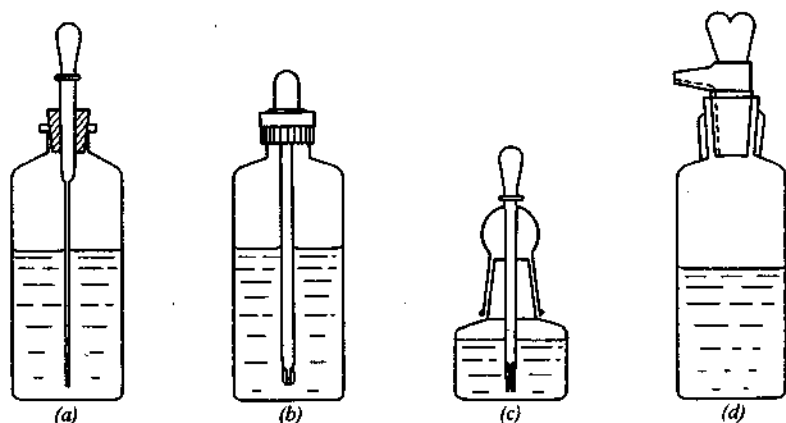



Fig. II.14

Tabela II.3 Reagentes para trabalho em escala semimicro

Frascos de reagentes dotados de conta-gotas de reagentes (Fig. II.14*a* ou *b*)			
Hidróxido de sódio	2M	Ácido acético diluído	2M
Sulfeto de amônio	M	Solução de amônia concentrada	15M
Hidróxido de potássio	2M	Solução de amônia diluída	2M
Cloreto de bário	0,25M	Hexacianoferrato (II) de potássio	0,025M
Nitrato de prata	0,1M	Cromato de potássio	0,1M
Cloreto de ferro (III)	0,5M	Carbonato de amônio	M
Frascos conta-gotas T. K.			
Ácido clorídrico concentrado	12M	Ácido clorídrico diluído	2M
Ácido sulfúrico concentrado	18M	Ácido sulfúrico diluído	M
Ácido nítrico concentrado	16M	Ácido nítrico diluído	2M

Os outros reagentes, que são utilizados menos freqüentemente, são mantidos nos frascos conta-gotas de 60 ou 125 ml (30 ml para reagentes caros ou instáveis) na prateleira de reagentes (prateleira secundária de reagentes); detalhes adicionais são dados no apêndice. Dois jogos desses frascos devem ser disponíveis em cada laboratório. Quando se está usando tais reagentes, deve-se ter grande cuidado para que os conta-gotas não tenham contato com as soluções de teste, contaminando assim os reagentes. Se ocorrer um contato acidental, os conta-gotas devem ser muito bem enxaguados com água destilada e então secos. Sob nenhuma circunstância, a extremidade capilar do conta-gotas deve ser mergulhada em qualquer solução estranha.

5. **Centrífuga.** A separação entre um precipitado e o líquido sobrenadante é realizada com o auxílio de uma centrífuga. Esta é um aparelho para a separação de duas substâncias de diferentes densidades pela aplicação da força centrífuga, que pode ser várias vezes a da gravidade. Na prática, o líquido contendo o precipitado em suspensão é colocado num tubo semimicro para a centrífuga. O tubo e seus conteúdos e um tubo semelhante contendo um peso igual de água são colocados em suportes diagonalmente opostos da centrífuga e esta é tampada; sob rotação por um curto período de tempo e após os suportes voltarem à posição de repouso, verifica-se que o precipitado foi separado no fundo do tubo. Esta operação *(centrifugação)* substitui a filtração na macroanálise. O líquido sobrenadante pode ser prontamente removido por meio de um conta-gotas capilar; o líquido límpido pode ser chamado centrifugado ou "centrado".

As vantagens da centrifugação são: velocidade, concentração do precipitado num pequeno volume, de modo que pequenos precipitados são observados prontamente e suas magnitudes relativas estimadas, a lavagem do precipitado pode ser efetuada rápida e eficientemente, e fácil manipulação dos ácidos concentrados, bases e outros líquidos corrosivos.

A *teoria* da centrífuga é dada abaixo. A taxa de sedimentação t_s (cm seg^{-1}) de partículas esféricas de densidade d_p e de raio a (cm) num meio de viscosidade dinâmica η (poise) e de densidade d_m é dada pela lei de Stokes:

$$t_s = \frac{2a^2g(d_p - d_m)}{9\eta} \qquad \text{(I)}$$

onde g é a aceleração devida à gravidade (981 cm seg^{-2}). É evidente que, a partir da equação, a taxa de sedimentação é incrementada por: um aumento no tamanho das partículas a; um aumento na diferença entre a densidade das partículas d_p e da do meio d_m; um decréscimo na viscosidade do meio; e um aumento na aceleração devida à gravidade g. As partículas cristalinas finas tendem a aumentar em tamanho quando são deixadas no líquido, no qual são precipitadas, particularmente quando a solução é mantida a eleva-

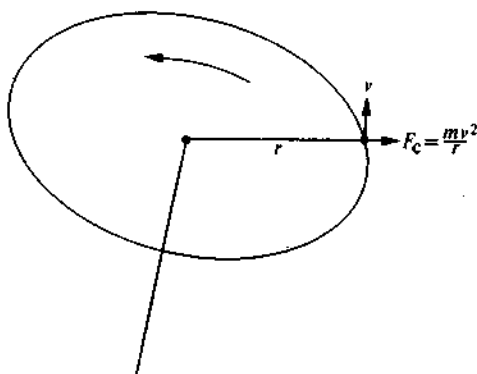



Fig. II.15

das temperaturas e agitada ocasionalmente. A coagulação de precipitados coloidais e gelatinosos é também acelerada por altas temperaturas, agitação e também pela adição de certos eletrólitos. Ainda mais, um aumento em temperatura reduz a viscosidade e também aumenta a diferença $(d_p - d_m)$. Isso explica porque os tubos de centrífuga, nos quais são formados os precipitados, são geralmente colocados num banho-maria quente e agitados de quando em quando, antes da separação do licor-mãe. O efeito desses fatores é, contudo, comparativamente pequeno. Para acelerar de forma efetiva a taxa de sedimentação, a força sobre a partícula g (aceleração devida à gravidade) deve ser modificada. Isso é fácil e convenientemente obtido com o auxílio de uma centrífuga.

As taxas relativas de sedimentação num tubo de centrífuga e num tubo de ensaio em repouso podem ser deduzidas como se segue. A força centrífuga F_c, que atua sobre uma partícula de massa efetiva m (grama), que se move num círculo de diâmetro r (cm), a n revoluções por segundo, é dada por:

$$F_c = ma = \frac{mv^2}{r} = \frac{m(2\pi rn)^2}{r} = 4\pi^2 mrn^2,$$

onde a é a aceleração (cm seg^{-2}), v é a velocidade (cm seg^{-2}), e $\pi = 3{,}1416$. A força gravitacional F_g que atua sobre uma partícula de massa m é dada por

$$F_g = m.g$$

sua relação

$$\frac{F_c}{F_g} = \frac{m.4\pi^2 rn^2}{mg} = \frac{4\pi^2 rn^2}{g}$$

Expressando rotações por segundo n em rotações por minuto N, e substituindo π, temos:

$$\frac{F_c}{F_g} = \frac{4\pi^2 r N^2}{981 \times 60^2} = 1{,}118 \times 10^{-5} r N^2 \qquad \text{(II)}$$

Assim, uma centrífuga com um raio de 10 cm e uma velocidade de 2 000 revoluções por minuto tem uma força centrífuga comparativa de $1{,}118 \times 10^{-5} \times 10 \times (2\,000)^2 = 447$, isto é, 450 vezes a força de gravidade. Um precipitado que sedimente em, digamos, 10 minutos só pela força de gravidade, sedimentará em $10 \times 60/450$ ou em 1,3 segundos em tal centrífuga. É, pois, evidente a grande vantagem de uma centrífuga.

Vários tipos de centrífugas são disponíveis para semimicroanálise. Estes são:

A. Uma pequena centrífuga manual com dois tubos, tambor de proteção e tampa (Figs. II.16 e II.33); se for construída apropriadamente, dará velocidade até 2-3 000 revoluções por minuto^{-1} com tubos de centrífuga de 3 ml de capacidade. O eixo central deve ser provido de um parafuso ou porca de trava: esta é uma salvaguarda adicional para evitar que o cabeçote provoque o desprendimento dos suportes — uma ocorrência extremamente rara.

B. Uma centrífuga de velocidade constante acionada eletricamente (Figs. II.32 e II.33) tem uma velocidade de trabalho de 1 450 revoluções por minuto; é encontrada no mercado. É fornecida com cabeçote de dupla função. Os suportes podem "abrir-se" totalmente para uma posição horizontal ou

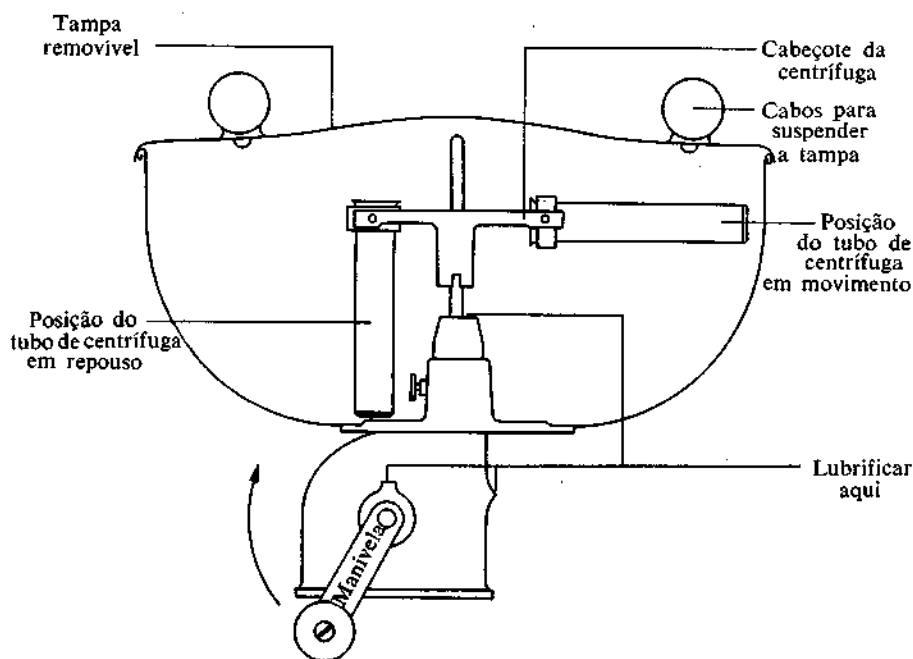



Fig. II.16

podem ser mantidos num ângulo fixo de 45° (M.S.E.) ou 51° (internacional), por meio de um adaptador de borracha; no último caso, o instrumento atua como uma centrífuga "angular". Esta é uma alternativa para a centrífuga manual.

C. Uma centrífuga de velocidade variável, movida eletricamente (Fig. II.33) com indicador de velocidade, é o instrumento ideal para centrifugação, mas é relativamente cara. É recomendável que ao menos uma destas centrífugas seja disponível em cada laboratório, para fins de demonstração.

Ao usar uma centrífuga manual, os seguintes pontos devem ser considerados:

a) Os dois tubos devem ter aproximadamente o mesmo tamanho e peso.

b) O tubo deve ser cheio até 1 cm da borda. Qualquer derramamento pode corroer os suportes e apresentar um cabeçote desbalanceado.

c) Antes de centrifugar um precipitado contido num tubo de centrífuga, prepare um tubo de balanceamento, adicionando suficiente água destilada de um conta-gotas para um tubo vazio de mesma capacidade até que os níveis dos líquidos em ambos os tubos sejam aproximadamente iguais.

d) Introduza os tubos em posição diametralmente oposta na centrífuga; o cabeçote (às vezes conhecido como rotor) estará então balanceado e a vibração será reduzida a um mínimo. Coloque a tampa.

e) Dê partida na centrífuga, lenta e suavemente, e leve à velocidade máxima com algumas voltas da manivela. Mantenha a velocidade máxima por 30-45 segundos e então deixe a centrífuga voltar à posição de repouso por si mesma, soltando a manivela. Não tente reduzir a velocidade da centrífuga com a mão. Um pouco de prática permitirá julgar o tempo exato necessário para aglutinar o precipitado, em forma compacta, no fundo do tubo. É da maior importância evitar tensões ou vibrações, pois estas podem produzir agitação da mistura e danificar o aparelho.

f) Antes de iniciar uma centrifugação, verifique se há partículas flutuando na superfície do líquido ou aderidas às paredes do tubo. Efeitos de tensão superficial evitam que partículas superficiais se sedimentem rapidamente. Agite a superfície com um bastão, se for necessário, e lave as paredes do tubo da centrífuga, usando um conta-gotas capilar e um pouco de água ou solução apropriada.

g) Nunca use tubos de centrífuga com bordas quebradas ou trincadas. As instruções para uso de centrífugas elétricas de velocidade constante são semelhantes àquelas dadas acima, com a adição das seguintes.

h) Nunca se afaste da centrífuga, enquanto esta estiver em movimento. Se ouvir um som suspeito, ou observar que o instrumento está vibrando ou se tornando indevidamente quente, desligue a corrente imediatamente e relate o caso ao professor. Um som estranho pode ser devido à quebra de um tubo; a vibração sugere desbalanceamento.

i) Sendo empregada uma centrífuga de velocidade variável acionada eletricamente, ligue a corrente com a resistência completamente em circuito; mova gradualmente a chave seletora até que a velocidade necessária seja atingida (para a maioria dos trabalhos, não é necessário nem desejável o uso da velocidade total da centrífuga). Após 30-45 segundos, mova a chave (do braço do reostato) de volta à posição original; tenha certeza de que a corrente está desligada. Dê 30 segundos para que a centrífuga volte à posição de repouso; então, levante a tampa e remova os tubos.

A maioria das centrífugas semimicro acomodará tanto os tubos de ensaio (75 × 10 mm) como tubos de centrífugas (até 5 ml de capacidade). As vantagens dos últimos incluem a remoção mais fácil do licor-mãe com um conta-gotas, e, com pequenas quantidades de sólidos, o precipitado torna-se mais claramente visível (e a quantidade relativa é, portanto, mais facilmente estimada) num tubo de centrífuga (Fig. II.17).

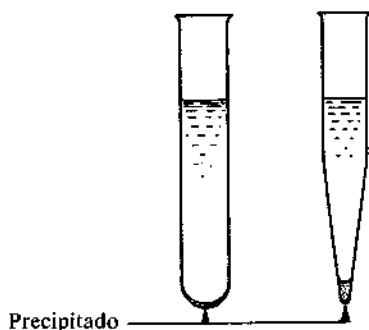



Fig. II.17

Para remover o líquido sobrenadante, geralmente se usa um conta-gotas capilar. O tubo de centrífuga é mantido num ângulo inclinado na mão esquerda; comprime-se a pêra de borracha do conta-gotas capilar com a mão direita para expelir o ar e introduz-se o capilar dentro do tubo até que penetre no líquido (Fig. II.18). Enquanto a pressão é liberada lentamente, o conta-gotas vai absorvendo gradualmente todo o líquido. Deve-se ter muito cuidado para evitar que o conta-gotas toque o precipitado que se encontra no fundo do tubo de centrífuga. A solução no conta-gotas deve estar perfeitamente límpida; esta pode ser transferida para outro recipiente apenas comprimindo a pêra de borracha. Em casos difíceis, um pouco de algodão pode ser inserido na ponta do conta-gotas e deixado cerca de 2 mm para fora da ponta de vidro; qualquer excesso de algodão deve ser cortado com uma tesoura.

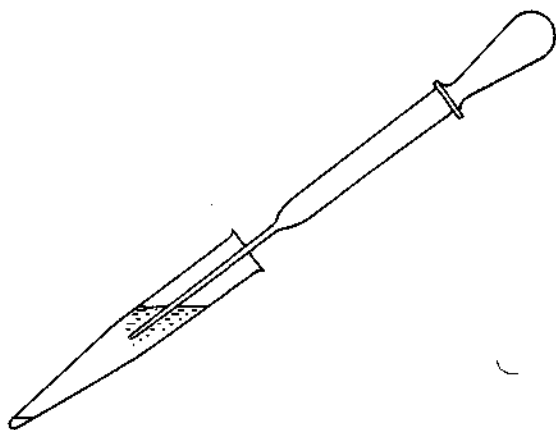



Fig. II.18

6. **Lavagem dos precipitados.** É essencial lavar todos os precipitados, a fim de remover a pequena quantidade de solução presente no precipitado; do contrário, este será contaminado pelos íons presentes no centrifugado. É melhor lavar o precipitado, pelo menos duas vezes, e combinar a primeira lavagem com o centrifugado. O líquido de lavagem é um solvente que não dissolve o precipitado, mas dilui a quantidade de licor-mãe aderente a ele. Comumente, o líquido de lavagem é a água, mas pode ser água contendo uma pequena quantidade do precipitado (efeito de íon comum) ou uma solução diluída de um eletrólito (tal como um sal de amônio), pois água, às vezes, tende a produzir soluções coloidais, isto é, peptizar o precipitado.

Para lavar um precipitado num tubo de centrífuga, 5-10 gotas de água ou outro reagente são adicionadas e a mistura deve ser muito bem agitada (bastão ou fio de platina); o tubo de centrífuga é então contrabalanceado com outro tubo semelhante, contendo igual volume de água, e centrifugado. O líquido sobrenadante é removido por um conta-gotas capilar, e a lavagem é repetida, no mínimo, mais uma vez.

7. **Frascos lavadores.** Para a maioria dos trabalhos em semimicroanálise, um frasco de 30 ou 60 ml com rolha de vidro é um recipiente adequado para água destilada; esta última é manipulada com um conta-gotas de reagente. Como alternativa, pode ser utilizado um frasco com o seu próprio conta-gotas (Fig. II.14*a* ou *b*). Para água quente, pode ser utilizado um pequeno matraz cônico (de 25 ou 50 ml). Para aqueles que preferem frascos lavadores, são disponíveis vários tipos (Fig. II.19): *a* é um frasco de 100 ou 250 ml, de fundo chato, com um jato de 0,5-1 mm de diâmetro, e é manipulado pela

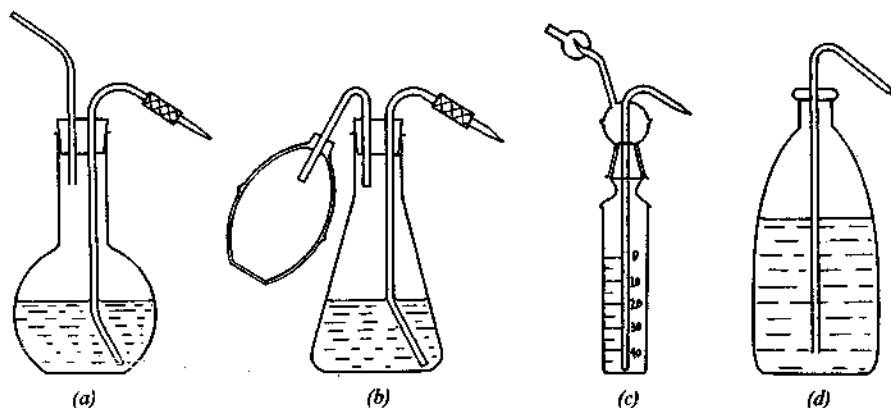



Fig. II.19

boca; *b* é um frasco lavador manual (frasco de 125 ml; pêra de borracha, 50 ml); *c* é um frasco lavador de pirex graduado, de 50 ml; e *d* é um frasco de polietileno, do qual a solução de lavagem pode ser obtida por pressão manual.

8. **Transferência de precipitados.** Em alguns casos, os precipitados podem ser transferidos dos tubos de ensaio semimicro com uma pequena espátula (dois tipos cômodos, em níquel ou metal monel, são mostrados na Fig. II.20). Em geral, esta operação é difícil, especialmente para tubos de centrífuga.

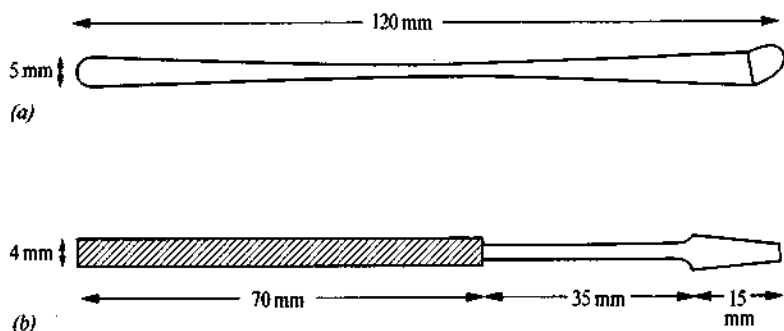



Fig. II.20

Na verdade, em semimicroanálise, é raramente necessário transferir os precipitados reais de um recipiente para outro. Se, por qualquer razão, a transferência do precipitado é essencial, adiciona-se um líquido de lavagem ou o próprio reagente, a mistura é rigorosamente agitada e a suspensão resultante transferida para um conta-gotas de reagente, sendo seus conteúdos ejetados em outro recipiente; se necessário, o líquido é removido por centrifugação.

Se o precipitado num tubo de ensaio deve ser tratado com um reagente numa placa de evaporação ou cadinho, o reagente é adicionado primeiro, o precipitado levado à suspensão por agitação com um bastão e a suspensão é então derramada sobre a placa ou cadinho. O tubo de ensaio pode ser lavado, mantendo-o numa posição quase vertical (de boca para baixo), com sua boca sobre o receptáculo, e dirigindo uma fina corrente de solução ou água de um conta-gotas capilar sobre as paredes internas do tubo de ensaio.

9. **Aquecimento de soluções.** As soluções em tubos de centrífuga semimicro não podem ser aquecidas sobre uma chama livre devido ao sério perigo de "estalos" (e conseqüentemente perda de parte ou de todo o líquido) em tais tubos estreitos. Os "estalos" de vapor ou respingos de soluções quentes podem freqüentemente ser perigosos e dar origem a sérias queimaduras, se a solução contiver ácidos ou bases fortes. Advertências semelhantes se aplicam aos tubos de ensaio semimicro. No entanto, aquecendo a parede do tubo de ensaio (8 ml) e não só o fundo com um microqueimador, como indicado na Fig. II.21, e retirando da chama periodicamente e agitando suavemente, os "estalos" geralmente não ocorrem. Esta operação de aquecimento requer manipulação muito cuidadosa e não deve ser tentada por principiantes. A boca do tubo de ensaio deve ser dirigida para longe dos estudantes. O perigo do "estalo" de vapor pode ser consideravelmente reduzido pelo emprego de um dispositivo para esse fim, mostrado na Fig. II.10; o tubo deve ser cerca de 1 cm mais longo do que o tubo de ensaio, para facilitar a remoção.

Considerando todos os pontos, é melhor se ater aos métodos mais seguros de aquecimento. O procedimento mais simples é empregar um pequeno aparelho para banho-maria. Este pode consistir em um béquer de pirex de 250 ml, com três quartos de sua capacidade com água e coberto com uma placa de chumbo ou chapa de ferro galvanizado (Fig. II.22), com dois orifícios, para acomodar um tubo de ensaio e um de centrífuga. É boa

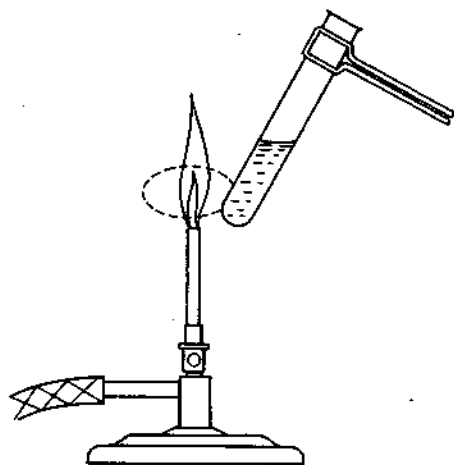



Fig. II.21

prática enrolar uma fina tira de borracha cerca de 5 mm da boca do tubo; isso facilitará a remoção do tubo quente do banho-maria, sem queimar os dedos, e, além disso, a tira de borracha pode ser utilizada para fixar pequenos pedaços de papel dobrado, contendo notas sobre os conteúdos etc.

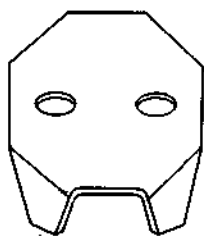



Fig. II.22

Um arranjo mais elaborado que, no entanto, satisfará as necessidades de vários estudantes é o banho-maria, modelo de Barber (Fig. II.23). As dimensões de um suporte de tamanho adequado são dadas na Fig. II.24. Este suporte acomodará quatro tubos de centrífuga e quatro tubos de ensaio semimicro. É feito de metal monel, aço inoxidável, um plástico que não seja afetado por água a 100°C, ou latão estanhado. O latão pode ser estanhado, fervendo-o com uma solução de hidróxido de sódio a 20% contendo alguns fragmentos de estanho metálico.

10. **Evaporações.** Quando a concentração rápida de um líquido é necessária ou quando gases voláteis devem ser expelidos rapidamente, o tubo de ebulição semimicro (Fig. II.11*c*) pode ser empregado. Dois suportes úteis, construídos de uma liga metálica leve, são mostrados na Fig. II.25; *b* deve ser preferido, pois o tubo de ebulição não pode cair por mera pressão na pinça,

no ponto por onde é comumente seguro.[1] Pode ser conseguida uma evaporação lenta, aquecendo num tubo de ensaio, cadinho ou béquer em banho-maria.

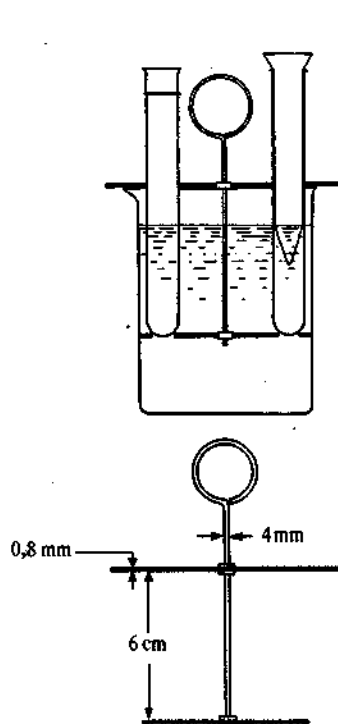
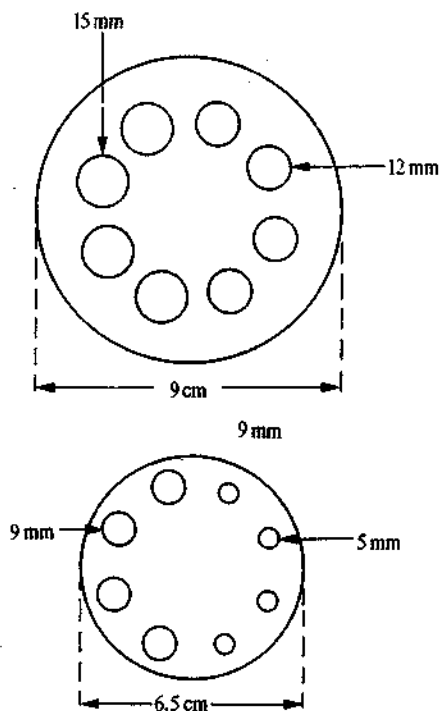



Fig II.23 Fig II.24

Se se requer evaporação até a secura, pode ser empregada uma cápsula pequena (cerca de 6 ml) ou cadinho (3-8 ml). Este deve ser colocado em banho de ar, consistindo em um cadinho de níquel de 30 ml e suportado por um anel de amianto ou uralita (Fig. II.26*a*) e aquecido com um queimador semimicro. Como alternativa pode ser utilizado um béquer pequeno de pirex (de 50 ou 100 ml de capacidade) com um triângulo de sílica ou nicromo para suportar o cadinho ou cápsula (Fig. II.26*b*). Este dispositivo pode também ser aplicado para evaporação em béquer semimicro.

A evaporação à secura pode também ser efetuada por aquecimento direto intermitente com um microqueimador e um cadinho (suportado sobre um triângulo de nicromo ou sílica) ou um béquer semimicro (suportado sobre tela de arame). É necessário um pouco de prática a fim de conseguir a ebulição regular por aquecimento intermitente com uma chama e também para evitar o "estalo" e a salpicadura; não deve ser usada uma chama demasiadamente quente. Em vários casos, a chama pode ser removida enquanto ainda

1. Pode ser utilizado um pequeno pregador de roupa de madeira (do tipo com mola), para sujeitar os tubos de ensaio semimicro.

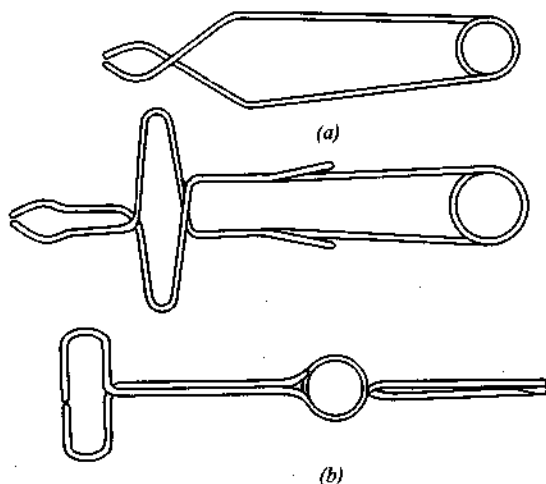



Fig. II.25

resta um pouco de líquido; comumente, a capacidade calorífica do recipiente é suficiente para completar a evaporação sem aquecimento posterior. Sendo desprendidos fumos corrosivos, a operação deve ser conduzida na capela.

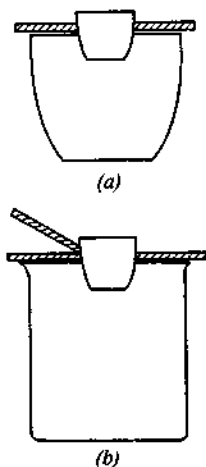



Fig. II.26

11. **Dissolução de precipitados.** O reagente é adicionado e a suspensão é aquecida, se necessário, em banho-maria até que o precipitado tenha se dissolvido. Se somente ocorre solução parcial, a suspensão pode ser centrifugada.

Alguns precipitados podem sofrer um processo de envelhecimento, quando deixados de lado por tempo mais longo (por exemplo, a noite inteira). Isso pode resultar numa resistência aumentada contra o reagente usado para dissolução. Nos capítulos III, IV e VII, quando se trata das particularidades

das reações, tal tendência de um precipitado é sempre notada. É aconselhável o arranjo cronológico do trabalho com esses precipitados, de maneira que a dissolução possa ser tentada logo após a precipitação.

12. **Precipitações com sulfeto de hidrogênio.** Vários geradores automáticos do tipo Kipp estão à venda e podem ser empregados para grupos de estudantes. Devido ao caráter altamente tóxico e nefasto do sulfeto de hidrogênio, esses geradores são sempre mantidos na capela (câmara de tiragem ou coifa). Deve haver sempre um frasco lavador ligado à saída do gerador a fim de remover as gotículas de ácido (compare Fig. II.6*a*). O tubo mergulhado no frasco lavador deve ser, de preferência, um capilar de parede espessa; isso provocará um controle melhor do fluxo do gás e também ajudará a prolongar a vida da carga no gerador.

A precipitação pode ser conduzida num tubo de centrífuga, mas geralmente é melhor um tubo de ensaio semimicro ou um frasco cônico de 10 ml; para um volume maior de solução, pode ser necessário um matraz de Erlenmeyer de 25 ml. O tubo de descarga é estirado até se obter um capilar de paredes espessas (1-2 mm de diâmetro) e traz na outra extremidade uma pequena rolha de borracha que se adapta ao tubo de ensaio semimicro [1] (Fig. II.27) ou frasco cônico. O tubo de descarga perfeitamente limpo é conectado à fonte de sulfeto de hidrogênio, como na Fig. II.6, e faz-se passar uma corrente lenta de gás através do líquido por cerca de 30 segundos, a fim de expelir o ar; a rolha é ajustada e a passagem de sulfeto de hidrogênio continua até que pouquíssimas bolhas passem através do líquido. O recipiente é agitado suavemente de quando em quando. A torneira no gerador

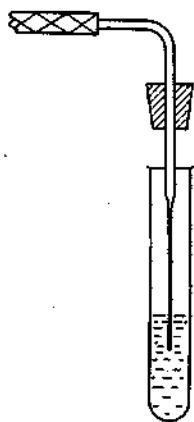



Fig. II.27

de gás é, então, fechada; o tubo de descarga é desligado e imediatamente enxaguado com água destilada. Se o líquido deve ser aquecido, a rolha é afrouxada, o recipiente colocado no banho-maria por alguns minutos e o gás introduzido outra vez.

1. Para um tubo de centrífuga de 3 ml ou um tubo de ensaio de 4 ml, a parte superior da pêra de borracha de um conta-gotas funciona como uma rolha satisfatória: é feito um pequeno furo na pêra de borracha e o tubo de descarga é cuidadosamente empurrado através dele.

Se é desejável um gerador individual, utiliza-se um tubo de ensaio de pirex (150 × 20 mm) carregado com "Aitch-tu-ess" (H_2S) ou uma mistura equivalente (essencialmente uma mistura homogênea de um hidrocarboneto parafínico sólido, enxofre e asbesto). Esta produz sulfeto de hidrogênio quando aquecida por um microqueimador, e o desprendimento de gás cessa (mas não abruptamente) quando a fonte de calor é removida. O tipo de gerador de tubo de ensaio é mostrado na Fig. II.28. O pequeno furo é

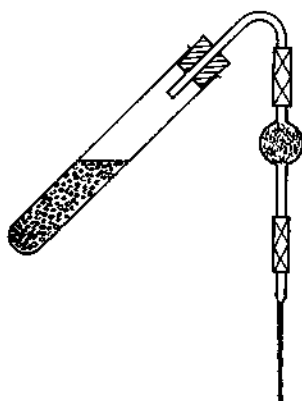



Fig. II.28

coberto com o dedo durante a passagem do gás. Desde que o desprendimento de sulfeto de hidrogênio não cesse subitamente com a remoção da chama, uma garrafa de absorção (Fig. II.29) é em geral empregada para absorver o gás não usado. Consiste em um frasco de 60 ml, contendo solução de hidróxido de sódio a 10%: a extremidade inferior do tubo mais longo, de 6 mm, está logo acima da superfície da solução. Quando a saturação da solução com o gás é completada, a pipeta capilar e o bulbo de algodão são removidos e a garrafa de absorção é ligada. O método não é muito recomendável, porque a precipitação por "pressão" é difícil (cf. Seção **II.3**) e, se tentada, pode resultar em perigo.

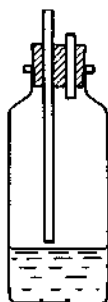



Fig. II.29

13. **Identificação de gases.** Vários aníons (por exemplo, carbonato, sulfeto, sulfito, tiossulfato e hipoclorito) são comumente identificados pelos produtos

voláteis de decomposição obtidos com os reagentes apropriados. Aparelhos adequados a esta finalidade são mostrados na Fig. II.30. A forma mais simples (*a*) consiste em um tubo de ensaio semimicro com o "tubo de filtração":[1] uma tira de papel de teste (ou de papel de filtro umedecido com o reagente necessário) de cerca de 3-4 mm de largura é suspensa no "tubo de filtração". Nos casos em que as gotículas em suspensão podem afetar o papel de teste, deve ser colocado um tampão frouxo de algodão na extremidade

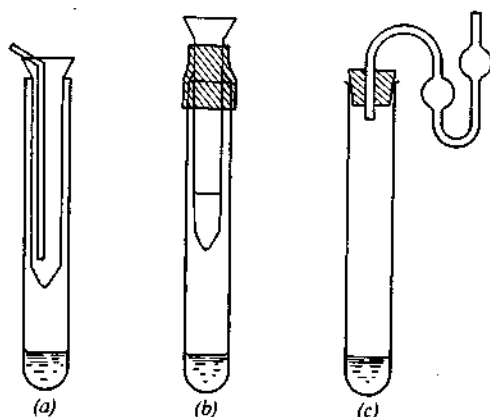



Fig. II.30

estreita do "tubo de filtração". O aparelho *b* é empregado quando o reagente de teste é um líquido. Um pequeno tubo largo de borracha é adaptado sobre a boca de um tubo de ensaio semimicro, projetado cerca de 1 cm para fora da borda superior. A reação química inicia-se no tubo de ensaio e um "tubo de filtração", contendo um tampão compacto de algodão, é inserido através do tubo de borracha; comprime-se o tampão filtrante com um bastão de vidro de 4 mm e introduz-se 0,5-1 ml de reagente. Como alternativa outro aparelho para reagentes líquidos é mostrado em *c*: é um tipo de pipeta de absorção e é ajustado ao tubo de ensaio de 4 ml por uma rolha de borracha ou de cortiça perfeitamente vedante e parafinada. Uma gota ou duas do reagente líquido é introduzida no tubo de absorção. O bulbo duplo assegura que todo gás desprendido reaja e também evita que o reagente de teste seja sugado de volta para a mistura reacional. Todo o aparelho acima (*a-c*) pode ser aquecido no banho-maria (Fig. II.23). Eles satisfarão todos os requisitos normais para o teste de gases desprendidos em reações em análise qualitativa.

Quando se espera que as quantidades de gás desprendido sejam pequenas, pode ser usado o aparelho da Fig. II.31; todo o gás desprendido pode ser eliminado através do reagente por uma corrente de ar introduzida por uma pêra de borracha de cerca de 100 ml de capacidade.[2] As dimensões aproximadas da parte essencial do aparelho são dadas em *a*, enquanto a montagem completa é mostrada em *b*; a amostra sob teste é colocada em B,

1. Tubos de ensaio (75 × 10 mm e 100 × 12 mm) com seus respectivos "tubos de filtração" (55 × 7 mm e 80 × 9 mm) são produtos padronizados. São bastante adequados para estudantes de todos os níveis. O tamanho menor é satisfatório para a maioria dos propósitos.

2. A pêra de borracha de uma seringa comercial para reto ou ouvido é satisfatória.

o reagente de teste é introduzido no "tubo de filtração" A sobre um tampão compacto de algodão (ou outro meio) e o ácido ou outro líquido reagente é adicionado através do "tubo de filtração" C. A pêra de borracha é inserida em C e, comprimindo-a suavemente, o ar é forçado através do aparelho, assim, eliminando os gases através do reagente de teste no tubo A. O aparelho pode ser aquecido num banho-maria quente.

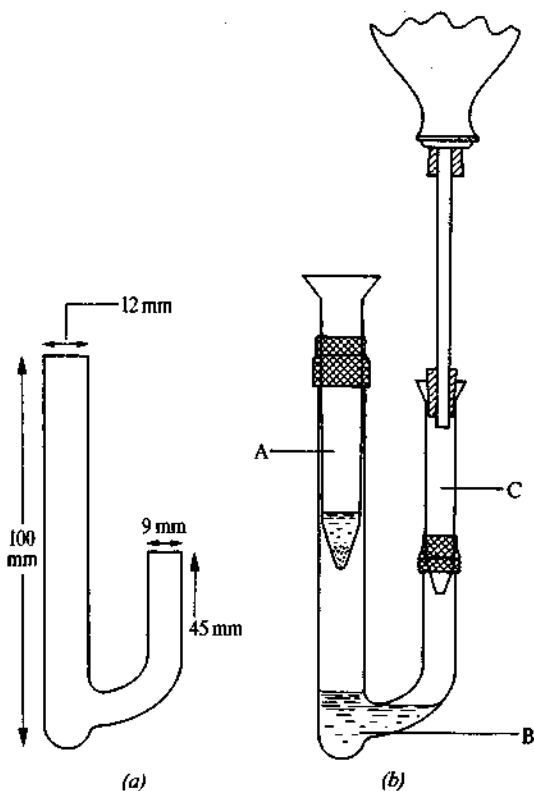



Fig. II.31

14. **Limpeza da aparelhagem.** É essencial manter todos os aparelhos escrupulosamente limpos, se se deseja obter resultados confiáveis. Todos os aparelhos devem ser perfeitamente limpos em ácido cromossulfúrico (ácido sulfúrico concentrado, contendo cerca de 100 g de dicromato de potássio por litro) ou com uma escova e pó de limpeza. O aparelho é, então, enxaguado várias vezes com água de torneira e repetidamente com água destilada. Escovas especiais (Fig. II.32) são disponíveis para tubos de ensaio semimicro e tubos de centrífuga; as escovas comerciais para limpeza de tubos são também satisfatórias. Os tubos podem ser deixados para escorrer numa estante especial ou ainda ser invertidos num pequeno béquer no fundo do qual há várias folhas de papel de filtro ou uma almofada de papel de filtro para absorver a água. Os aparelhos maiores podem ser deixados para escorrer sobre uma toalha limpa de linho ou "pano para vidro". Os conta-gotas são limpos, removendo primeiro as pêras de borracha e deixando a água destilada escorrer através dos tubos. Limpam-se as pêras enchendo-as e esva-

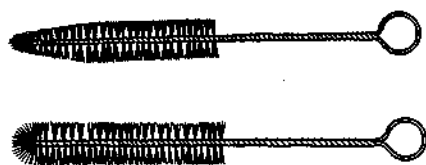



Fig. II.32

ziando-as repetidamente com água destilada. Quando limpas, são deixadas para secar sobre um pano para vidro de linho. Ao final da jornada de trabalho no laboratório, o aparelho limpo é guardado numa caixa com tampa, de modo que permanece limpo até ser novamente usado.

15. **Placas de toque. Papel para reação à gota.** Estas são empregadas principalmente para ensaios confirmatórios (Seção **II.6** para detalhes completos). As placas de toque com cavidades circulares brancas ou pretas são encontradas no mercado. As pretas são usadas para precipitados brancos ou ligeiramente coloridos e as brancas para precipitados escuros. As placas de toque transparentes (por exemplo, Jena) e combinadas preto e branco (cuja linha de demarcação passa pelo centro das cavidades) também são encontradas à venda. São úteis para misturar pequenas quantidades de reagente e também para testar o *p*H de uma solução colorimetricamente.

O papel para reação à gota ou ensaio de toque (Whatman, n.° 120) é uma variedade macia de papel puro, altamente poroso, que é usado para reações que resultam em precipitados fortemente coloridos. O precipitado não se espalha muito no papel por causa da ação filtrante dos poros do papel; conseqüentemente, a técnica do ensaio de toque é empregada em provas de identificação altamente sensíveis, servindo o papel branco como um excelente fundo para precipitados escuros ou coloridos e fornecendo um registro permanente do teste.

Podem ser obtidos resultados semiquantitativos pelo uso dos papéis Yagoda de "ensaio de toque confinado" (Schleicher e Schuell, E.U.A., n.^{os} 211Y e 597Y): estes são preparados com uma barreira repelente de água, quimicamente inerte, que limita a reação de toque a uma área uniforme de dimensões fixas.

16. **Cálculo do volume dos reagentes precipitantes.** Este tipo de cálculo é instrutivo, porque ajudará o estudante a avaliar o significado das quantidades de reagente empregado na semimicroanálise. Suponhamos que uma amostra contenha 1 mg de íons prata e 2 mg de íons mercúrio (I), e que o agente de precipitação é ácido clorídrico 2M. Para calcular o volume do agente precipitante necessário, o número de moles do íon ou íons a ser precipitado e o número de moles por ml do agente precipitante devem ser determinados com certeza. Na presente amostra haverá $(1 \times 10^{-3})/107{,}9 = 9{,}3 \times 10^{-6}$ mol de íon prata e $(2 \times 10^{-3})/200{,}6 = 1 \times 10^{-5}$ mol de íon mercúrio (I), isto é, a quantidade total dos catíons é de $1{,}93 \times 10^{-5}$ mol. Agora, 1 ml de ácido clorídrico 2M contém 2×10^{-3} mol de íon cloreto, de modo que o volume de ácido necessário será de $(1{,}93 \times 10^{-5})/(2 \times 10^{-3}) = 0{,}00965$ ml. O conta-gotas capilar libera uma gota de cerca de 0,03 ml (30 a 40 gotas por ml), portanto, 1 gota de ácido clorídrico 2M contém um número suficiente de íons cloreto para precipitar íons prata e mer-

cúrio (I) e também para fornecer um grande excesso para reduzir a solubilidade dos cloretos, pouco solúveis (efeito de íon comum).

Na prática, os pesos dos íons numa solução de teste são desconhecidos, de modo que não podem ser feitos cálculos exatos. No entanto, se o peso da amostra empregada for conhecido, a quantidade máxima de agente precipitante necessária poderá ser facilmente calculada. Esta é uma das razões para usar um peso conhecido da amostra para análise (pesado com aproximação de miligrama). Consideremos uma amostra real. Supondo-se que uma amostra sólida de 50 mg (ou uma solução contendo a mesma quantidade de material dissolvido) é tomada para análise, da qual cerca de 35 mg constituem um catíon do grupo I. Simples considerações estequiométricas revelam que entre tais íons, o chumbo, com a massa atômica relativa de 207,2, requer a maior quantidade de ácido clorídrico para completa precipitação. Assim, se baseamos nosso cálculo em chumbo, não podemos nos equivocar sobre o lado errado. Os 35 mg de chumbo constituem $35 \times 10^{-3}/207{,}2 = 1{,}7 \times 10^{-4}$ mol, para os quais $3{,}4 \times 10^{-4}$ mol de ácido clorídrico são necessários. Se uma solução de ácido clorídrico 2M for disponível, requeremos $3{,}4 \times 10^{-4}/2 = 1{,}7 \times 10^{-4}$ ℓ ou 0,17 ml do ácido. Este volume é igual a aproximadamente 6 gotas; e a adição de 8-10 gotas será suficiente para a completa precipitação, tendo em conta o efeito de íon comum.

17. **Algumas sugestões práticas** (Cf. Seção **II.3**, 14.)

a) Começando os trabalhos, disponha os aparelhos mais comuns e freqüentemente usados de maneira ordenada sobre a sua bancada. Cada aparelho deve ter um lugar definido, de modo que possa ser encontrado prontamente quando necessário. Todos os aparelhos devem ter sido limpos após terem sido usados pela última vez.

b) Pese a amostra para análise; se for um sólido, use o miligrama como base: uma amostra de 50 mg é uma quantidade adequada.

c) Leia as instruções de laboratório cuidadosamente e certifique-se de que você compreendeu a finalidade de cada operação — adição de reagente etc. Examine o rótulo do frasco antes de adicionar o reagente. Podem resultar sérios erros, levando a considerável perda de tempo e, possivelmente, danos pessoais pelo uso do reagente errado. Coloque cada frasco do reagente no seu devido lugar, imediatamente após o uso.

d) Quando estiver transferindo um reagente líquido com um conta-gotas de reagente, mantenha sempre o conta-gotas logo acima da boca do recipiente e deixe o reagente gotejar dentro do mesmo. Não deixe a ponta do conta-gotas tocar coisa alguma fora do frasco de reagente; a possível introdução de impurezas é assim evitada. Advertências semelhantes se aplicam ao uso de frascos de conta-gotas T.K.

e) Nunca mergulhe seu próprio conta-gotas em um reagente. Derrame um pouco do reagente (por exemplo, um líquido corrosivo) em um pequeno recipiente limpo (tubo de ensaio, cadinho, béquer etc.) e nele introduza seu conta-gotas. Nunca coloque o reagente de volta ao frasco; é melhor perder um pouco do reagente que sofrer o risco de contaminar todo o suprimento.

f) Não introduza sua espátula num frasco de reagente para remover uma pequena porção de sólido. Derrame uma pequena porção do sólido sobre um vidro de relógio seco e limpo, e use-a. Não coloque o reagente sólido de volta no frasco de estoque. Tente avaliar suas necessidades e derrame somente a quantidade necessária.

g) Todas as operações que produzam fumos (vapores ácidos, sais voláteis de amônio etc.) ou gases tóxicos ou desagradáveis (sulfeto de hidrogênio, cloro, dióxido de enxofre etc.) devem ser efetuadas na capela.

h) Registre suas observações, de forma resumida, em seu caderno de anotações, à tinta, imediatamente após cada operação ter sido completada.

i) Conserve seus conta-gotas escrupulosamente limpos. Nunca os coloque sobre a mesa de trabalho. Enxágüe os conta-gotas com água destilada, várias vezes, após o uso. Ao final do período de trabalho no laboratório, remova a pêra de borracha e enxágüe bem.

j) Durante o curso de trabalho, coloque os tubos de centrífuga, tubos de ensaio etc. num lugar definido, de preferência, num béquer e lave-os a intervalos convenientes. Essa tarefa pode ser feita enquanto estiver esperando que uma solução se evapore ou um precipitado se dissolva em banho-maria.

k) Rotule adequadamente todas as soluções e precipitados que serão utilizados mais tarde no laboratório.

l) Quando em dificuldade, ou se suspeitar que qualquer aparelho (por exemplo, a centrífuga) não esteja funcionando eficientemente, consulte o professor.

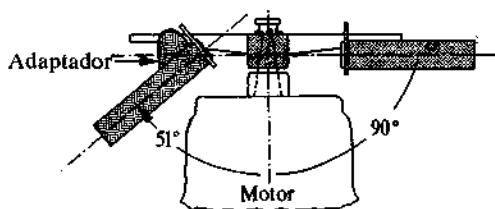



Fig. II.33

18. **Aparelhos semimicro.** Os aparelhos indicados para cada estudante são relacionados abaixo (os reagentes líquidos recomendados para cada estudante são dados na Seção **II.4**, 4).

1 frasco lavador de polietileno (Fig. II.19*d*)
1 béquer, modelo Griffin, 250 ml
1 suporte para água quente construído de cobre estanhado (Figs. II.23 e II.24) ou
1 placa de chumbo para banho-maria (Fig. II.22)
1 béquer, 5 ml
1 béquer, 10 ml
1 frasco cônico, 100 ml, e uma pêra de borracha de 50 ml (para frasco lavador, Fig. II.19)
2 frascos cônicos, 10 ml
1 frasco cônico, 25 ml
1 tela de arame para o anel
1 triângulo de sílica
1 triângulo de nicromo
1 queimador de Bunsen ou Tirrill

6 tubos de ensaio, 75 × 10 mm,[1] 4 ml, com aro na boca
2 tubos de ensaio, 75 × 10 mm,[1] ml, sem aro na boca
2 "tubos de filtração", 55 × 7 mm[1] (Fig. II.30)
1 pipeta de absorção de gás (tubo de ensaio de 75 × 10 mm e rolha de borracha, Fig. II.30)
4 tubos de centrífuga, 3 ml (Fig. II.11*d*)
2 tubos de ebulição semimicro, 60 × 25 mm, 20 ml
1 estante de madeira (para guardar tubos de ensaio, "tubos de filtração", pipetas de absorção de gás, frascos cônicos etc.)
2 conta-gotas medicinais, completos com pêras de borracha
2 conta-gotas de reagentes (Fig. II.13*a*)
2 conta-gotas capilares (Fig. II.13*b*)
1 estante para conta-gotas
2 tubos antipercussão (Fig. II.10)
1 cadinho de porcelana, 3 ml (23 × 15 mm)
1 cadinho de porcelana, 6 ml (28 × 20 mm)
1 cadinho de porcelana, 8 ml (32 × 19 mm)
3 rolhas de borracha (uma 1 × 2 cm, duas 0,5 × 1,5 cm, para o frasco cônico de 25 ml, tubo de ensaio e pipeta de absorção de gás)
30 cm de tubo de vidro, 4 mm de diâmetro externo (para o aparelho de H_2S)
10 cm de tubo de borracha, 3 mm (para o aparelho de H_2S)
5 cm de tubo de borracha, 5 mm (para os "tubos de filtração")
30 cm de bastão de vidro, 3 mm (para bastões de agitação, Fig. II.12)
1 proveta, 5 ml
1 vidro de relógio, 3,5 cm de diâmetro
2 vidros de cobalto, 3 × 3 cm
2 lâminas de microscópio
1 fio de platina (5 cm de 0,3 mm de diâmetro)
1 tenaz, 10 cm
1 espátula semimicro (Fig. II.20*a* ou *b*)
1 suporte para tubo de ensaio semimicro (Fig. II.25)
1 escova para tubo de ensaio semimicro (Fig. II.31)
1 limpador de tubo
1 placa de toque de 6 cavidades
1 frasco de boca larga, 25 ml, cheio de algodão
1 frasco de boca larga, 25 ml, cheio de tiras de papel de reação à gota (2 × 2 cm)
1 frasco conta-gotas rotulado ÁGUA DESTILADA
1 pacotinho de papel de tornassol azul
1 pacotinho de papel de tornassol vermelho
1 lima triangular pequena
1 tripé e tela de arame (para banho-maria)
1 suporte para retorta e um anel de ferro de 7,5 cm de diâmetro
1 queimador semimicro

1. Os tubos de ensaio semimicro (100 × 12,5 mm, 8 ml) e os "tubos de filtração" apropriados (80 × 9 mm) são comercializados e podem encontrar aplicação em análise. Geralmente, tubos de ensaio menores de 4 ml serão suficientes. A grande vantagem é que eles podem ser usados diretamente numa centrífuga semimicro nos suportes para os tubos de centrífuga de 3 ml.

II.5 APARELHAGEM E OPERAÇÕES MICROANALÍTICAS. Em microanálise, a escala de operações é reduzida por um fator de 0,01 em comparação com a macroanálise. Assim, enquanto em macroanálise os pesos e volumes para análise são 0,5-1 g e cerca de 10 ml, e em semimicroanálise 50 mg e 1 ml respectivamente, em microanálise as quantidades correspondentes são cerca de 5 mg e 0,1 ml. A microanálise é, às vezes, chamada análise por miligrama para indicar a ordem de peso da amostra empregada. É preciso dizer que enquanto o peso da amostra para análise foi reduzido, a relação entre o peso e o volume foi mantida e, em conseqüência, a concentração dos íons individuais e outras espécies é mantida. Uma técnica especial deve ser usada para o manuseio de tão diminutas quantidades de material. Não há uma linha bem definida de demarcação entre a semimicro e a microanálise e muito da técnica descrita para a primeira pode, com modificações adequadas para permitir a redução em escala por cerca de um décimo, ser utilizada para a última. Algumas das modificações, envolvendo aparelhos comparativamente simples, serão descritas. Não serão feitas tentativas para lidar com operações centradas em torno do microscópio (aumento até 250 vezes), pois a técnica especializada está fora do alcance deste livro.[1]

As pequenas quantidades de material obtidas após as separações sistemáticas podem ser detectadas, em vários casos, pelo que é comumente chamado *análise de toque*, isto é, que utiliza gotas de solução (cerca de 0,05 ml ou menores) ou uma fração de miligrama de sólidos. A análise de toque foi desenvolvida como resultado de pesquisas de numerosos químicos. Os nomes que devem ser mencionados em conexão com este trabalho são: Tananaeff, Krumholz, Wenger, van Niewenburg, Gutzeit e, particularmente, Feigl, e seus colaboradores. Em geral, reações de toque são preferíveis aos testes que dependem da formação e reconhecimento de cristais sob o microscópio, pois são mais fáceis e mais rápidas de conduzir, menos suscetíveis a ligeiras variações das condições experimentais e podem ser interpretadas mais prontamente. Foram propostos esquemas incompletos de análise qualitativa inorgânica baseados amplamente em ensaios de toque. No entanto, estes não podem ser vistos como inteiramente satisfatórios, pois poucos testes de toque são específicos para íons particulares, e também a adoção de tais esquemas, a longo prazo, não ajudará o desenvolvimento da microanálise qualitativa. Além disso, tais esquemas, quando considerados do ponto de vista do treinamento dos estudantes na teoria e prática da análise, são pedagogicamente inseguros. Para o autor, parece que o maior progresso potencial reside no uso dos macroprocessos comuns (ou simples modificações deles) para efetuar as separações preliminares para as quais a microtécnica especializada foi adotada, seguida de utilização de ensaios de toque após ter sido efetuada a separação do grupo ou outra separação. Desse modo, as páginas seguintes conterão um relato dos métodos que podem ser utilizados para efetuar macrooperações em escala micro e também uma discussão da técnica da análise de toque.

Os *tubos de microcentrífuga* de 0,5-2 ml de capacidade[2] substituem os

---

1. Cf. Chamot, E. M., e Mason, C. W., *Handbook of Chemical Microscopy*, tomo I, 1938, e tomo II, 1940, J. Wiley, Chapman e Hall; Benedetti-Pichler, A. A., *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*, 1942, J. Wiley, Chapman e Hall.

2. As dimensões dadas asseguram que os tubos de centrífuga se ajustam aos suportes de uma centrífuga semimicro. As dimensões para outras capacidades são: tipo *a*: 0,5 ml, 60 × 6,3 mm (externo); 2 ml, 68 × 11,25 mm (externo); 3 ml, 76 × 11,25 mm (externo); e tipo *b*: 0,5 ml, 63 mm, 8,5 mm (externo), 2,5 mm (interno).

tubos de ensaio, copos de béquer e frascos para a maioria das operações (Fig. II.34). Há dois tipos de tubos de centrífuga: o *b* é particularmente útil quando quantidades muito pequenas de precipitado são manejadas. Os tubos de centrífuga são sustentados num suporte, consistindo em um bloco de madeira provido de 6 a 12 orifícios uniformemente espaçados, de 1,5 cm de diâmetro e 1,3 cm de profundidade.

As soluções são separadas dos precipitados por centrifugação. Podem ser usadas centrífugas semimicro operadas manualmente ou acionadas eletricamente (Seção **II.4**, 5). Há adaptadores dentro dos suportes (pequenas cestas) para acomodar os tubos de centrífuga semimicro com extremidades finas como as de uma caneta.

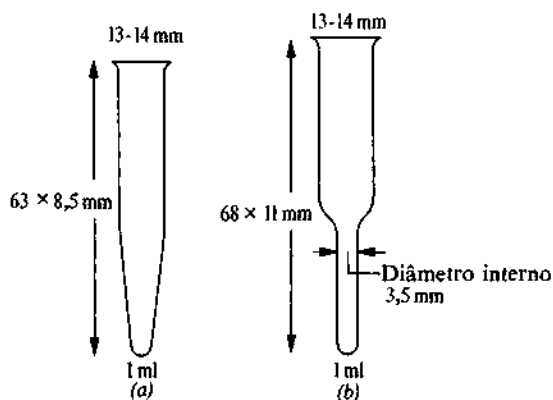



Fig. II.34

As *precipitações* são comumente conduzidas em tubos de microcentrífuga. O precipitado fica no fundo do tubo após a centrifugação. O líquido sobrenadante pode ser removido por um conta-gotas capilar (Fig. II.13) ou por uma *pipeta capilar de transferência*. Esta consiste em um tubo de vidro fino (diâmetro interno com cerca de 2 mm, que pode ser preparado a partir de um tubo mais largo), de 20 a 25 cm de comprimento com uma extremidade estirada numa chama para formar uma ponta com uma pequena abertura. O método correto de transferência do líquido para a pipeta capilar é mostrado na Fig. II.35. Segura-se o cone da centrífuga com a mão direita e a pipeta capilar é empurrada lentamente em direção ao precipitado, de modo

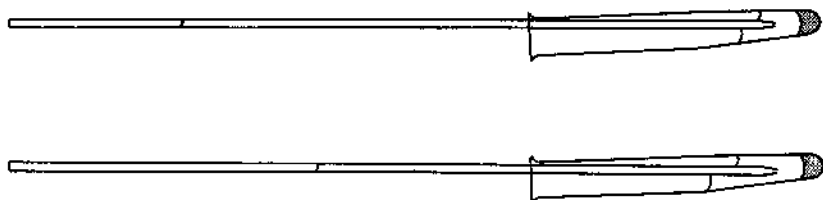



Fig. II.35

que a ponta do capilar permaneça logo abaixo da superfície do líquido. Quando o líquido sobe na pipeta, esta é gradualmente baixada, mantendo sempre a ponta logo abaixo da superfície do líquido até que toda a solução

esteja na pipeta e sua ponta cerca de 1 mm acima do precipitado. A pipeta é removida e o líquido soprado ou drenado para um tubo de centrífuga limpo e seco.

Outro método útil para *transferir o centrifugado* para outro tubo de centrífuga é mostrado na Fig. II.36. O sifão é feito com capilar de termômetro e é ligado à pipeta capilar por meio de um tubo curto de borracha de 1 mm de diâmetro interno. O pequeno orifício A na parede do tubo permite perfeito controle do vácuo; o braço lateral do pequeno tubo de ensaio está situado próximo do fundo, de modo a reduzir os respingos do líquido no tubo de centrífuga, dentro do tubo de ensaio, quando o vácuo é desligado. Somente uma sucção suave é aplicada e a abertura A é fechada com o dedo; retirando o dedo, a ação do sifão capilar cessa imediatamente.

Para a *lavagem de precipitados*, a solução de lavagem é adicionada diretamente ao precipitado no tubo de centrífuga e agitada por um fio de platina ou por meio de um microagitador, como é mostrado na Fig. II.37. Este último pode ser facilmente feito com um fino bastão de vidro. A mistura é então centrifugada e a solução límpida removida por uma pipeta capilar de transferência, como já foi descrito. Pode ser necessário repetir essa operação duas ou três vezes para assegurar lavagem completa.

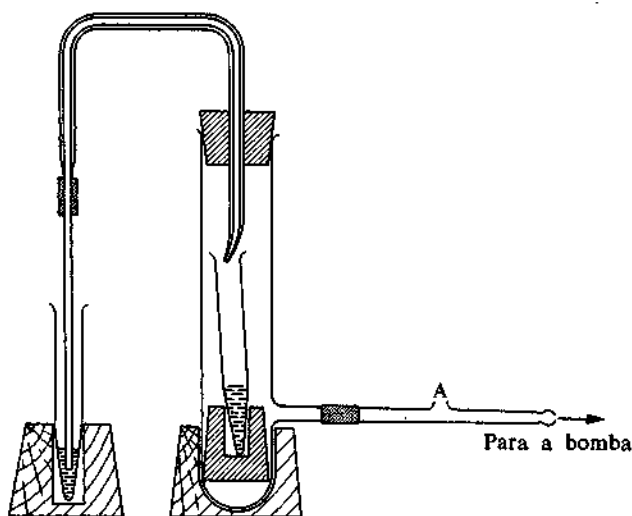



Fig. II.36

A *transferência de precipitados* é comparativamente rara em microanálise qualitativa. Comumente, a maioria das operações é de tal modo projetada que só é necessário transferir soluções. No entanto, se a transferência de um precipitado for essencial e o precipitado é cristalino, este poderá ser sugado por uma pipeta de conta-gotas seca e transferido para o recipiente apropriado. Se o precipitado for gelatinoso, pode ser transferido com a ajuda de uma espátula estreita de vidro, níquel, metal monel ou platina. O tubo de centrífuga deve ser do tipo *a* (Fig. II. 34), se a maioria dos precipitados tiver de ser removida.

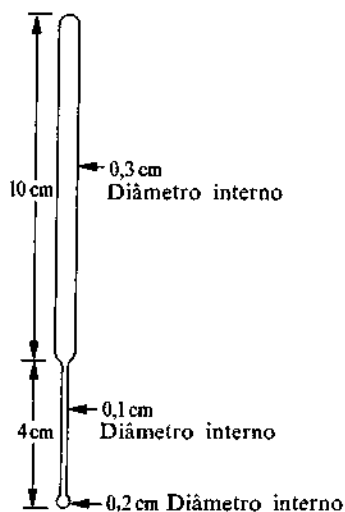



Fig. II.37

O *aquecimento de soluções* em tubos de centrífuga é melhor conduzido mantendo-os em um suporte adequado (Figs. II.22-23) e aquecendo-os num banho-maria. Quando são requeridas temperaturas mais altas, como para evaporação, o líquido é transferido para um microbéquer ou microcadinho; este se apóia num triângulo de fio de nicromo, como indicado na Fig. II.38. Os microbéqueres podem ser aquecidos por meio do dispositivo mostrado na Fig. II.39, que é colocado num banho-maria.

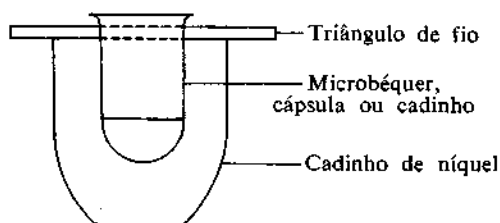



Fig. II.38

Outro método de valor para concentrar soluções ou evaporar à secura diretamente num tubo de centrífuga consiste em conduzir a operação sobre um banho-maria numa corrente de ar filtrado, através de um tubo capilar fixo logo acima da superfície do líquido. Os detalhes experimentais são ilustrados na Fig. II.40.

Os *tubos de microcentrífuga* são limpos com uma pena ou com uma escova pequena para tubos de ensaio (Fig. II.31). Enche-se o tubo com água destilada e esvazia-se por sucções, como na Fig. II.41. Após a sucção ter começado e o líquido removido, enche-se o tubo repetidas vezes com água destilada, sem retirar o dispositivo de sucção. Para limpá-las, encha várias vezes as pipetas conta-gotas com água destilada e esvaziá-las, e, finalmente, separar a pêra de borracha do tubo de vidro e enxaguá-los com água desti-

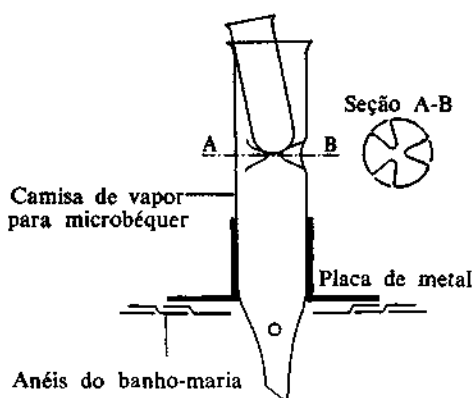



Fig. II.39

lada de um frasco lavador. Uma pipeta capilar de transferência é lavada, passando uma corrente de água através dela.

A *passagem de sulfeto de hidrogênio por uma solução num tubo de microcentrífuga* realiza-se levando o gás através de um tubo capilar fino, a fim de não expulsar a solução do tubo. O tubo de descarga pode ser preparado estirando parte de um tubo de vidro de 6 mm de diâmetro para um

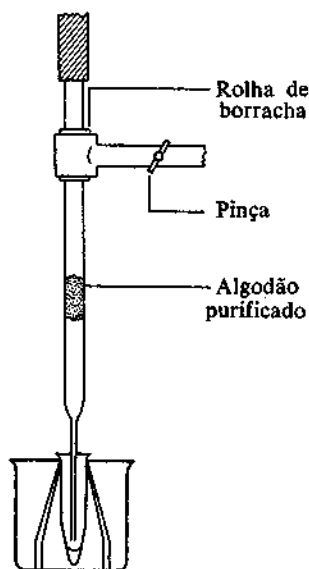



Fig. II.40

capilar de 1-2 mm de diâmetro interno e 10-20 cm de comprimento. Um tampão de algodão puro é inserido na parte mais larga do tubo e então o tubo capilar é estirado por meio de um microqueimador, formando um tubo mais fino de 0,3-0,5 mm de diâmetro interno e cerca de 10 cm de comprimento. O dispositivo completo é ilustrado na Fig. II.42. Tal capilar tão fino libera uma corrente de bolhas de gás muito pequenas; bolhas grandes pode-

riam arrojar a solução para fora do tubo de microcentrífuga. O fluxo de sulfeto de hidrogênio deve ser iniciado antes de introduzir a ponta do capilar no cone do tubo. Se isso não for feito, a solução subirá no capilar e, quando o fluxo de sulfeto de hidrogênio se iniciar, formar-se-á um precipitado no tubo capilar e o entupirá. O ponto de saturação da solução é indicado pelo aumento do tamanho das bolhas. Comumente, isso ocorre após dois minutos.

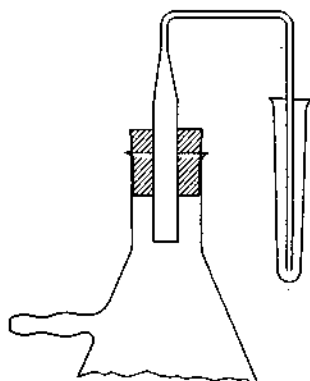



Fig. II.41

A *identificação dos gases* obtida nas reações para aníons pode ser conduzida num matraz de Erlenmeyer (ou frasco cônico) de 5 ou 10 ml de capacidade. Ele é provido de uma rolha de borracha que tem na sua extremidade inferior um fio de níquel ou metal monel, dobrado em forma de triângulo (Fig. II.43). Uma pequena tira de papel de teste impregnado é

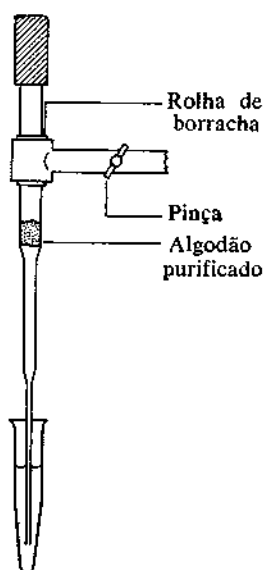



Fig. II.42

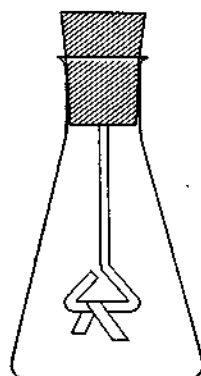



Fig. II.43

colocada na alça desse fio. O frasco arrolhado, contendo a mistura de reação e papel de teste, é colocado num banho-maria durante cinco minutos. Um aparelho aperfeiçoado consiste em um pequeno frasco provido de rolha de vidro esmerilhado, na qual é fundido um gancho de vidro (Fig. II.55); o papel de teste é suspenso no gancho de vidro. Se o gás desprendido deve passar através de um reagente líquido, o aparelho da Fig. II.30*b* ou *c*, proporcionalmente reduzido, pode ser empregado.

Os *ensaios confirmatórios* para íons podem ser conduzidos sobre papel de reação à gota ou sobre uma placa de toque. A técnica de ensaios de toque é descrita na Seção **II.6**. Os seguintes *aparelhos* [1] serão úteis:

Microcadinhos de porcelana, sílica e platina de 0,5 a 2 ml de capacidade
Microbéqueres (5 ml) e microfrascos cônicos (5 ml)
Tubos de microcentrífuga (0,5, 1,0 e 2,0 ml)
Microtubos de ensaio (40-50 × 8 mm)
Microfrascos volumétricos (1, 2 e 5 ml)
Microespátulas de níquel, monel ou platina, 7-10 cm de comprimento e achatadas numa extremidade
Microqueimador
Micromorteiro e pistilo de ágata
Lupa de 5 ou 10 aumentos
Um tenaz pequeno
Uma pequena colher de platina, 0,5-1 ml de capacidade, com cabo fundido num tubo de vidro (usada para fusões).

II.6 ANÁLISE DE TOQUE. A expressão "reação de toque" é aplicada a ensaios em escala semimicro e micro para compostos ou íons. Nestes ensaios químicos, a manipulação com gotas (macro, semimicro e micro) desempenha papel muito importante. As reações de toque podem ser conduzidas por qualquer um dos seguintes processos:

I) Juntando uma gota da solução de teste e do reagente sobre superfícies porosas ou não-porosas (papel, vidro ou porcelana).

II) Colocando uma gota da solução de teste num meio apropriado (por exemplo, papel de filtro), impregnado com os reagentes necessários.

III) Sujeitando uma tira de papel de reagente ou uma gota do reagente à ação dos gases liberados de uma gota da solução de teste ou de uma quantidade diminuta da substância sólida.

IV) Colocando uma gota do reagente sobre uma pequena quantidade da amostra sólida, incluindo resíduos obtidos por evaporação ou combustão.

V) Adicionando uma gota do reagente a um pequeno volume (0,5-2 ml) da solução de teste e extraindo os produtos da reação com solventes orgânicos.

O toque é a operação fundamental em análise de toque, mas não é sempre a única manipulação envolvida. A preparação preliminar é comumente necessária para produzir as condições corretas de reação. A preparação pode envolver algumas das operações da macroanálise em escala menor (Seção **II.5**), mas também pode utilizar certas operações e aparelhos peculiares à análise de toque. Estes constituem o tema desta seção.

1. Todos os aparelhos de vidro devem ser de vidro resistente (por exemplo, pirex).

Antes de tratar dos aparelhos requeridos para reações de ensaios de toque, é necessário definir claramente os vários termos empregados para expressar a sensibilidade de uma prova. O *limite de identificação* é a menor quantidade reconhecível e é comumente expresso em *microgramas* (μg) ou *gama* (γ), sendo um micrograma ou um gama uma milésima parte de um miligrama ou uma milionésima parte de um grama:

$$1 \, \mu g = 1\gamma = 0{,}001 \, mg = 10^{-6} \, g$$

Através deste texto, o temo *sensibilidade* será empregado como sinônimo de limite de identificação. A *concentração limite* é a maior diluição na qual o ensaio dá resultados positivos. É expressa como a relação de substância para solvente ou solução. Para que esses dois termos sejam comparáveis, deve ser usado um tamanho padrão de gota ao efetuar o teste. Nesta obra, a menos que seja indicado o contrário, a sensibilidade será expressa em termos de gota padrão de 0,05 ml.

Para remoção e adição de gotas de teste e soluções reagentes, simplesmente se empregam tubos de vidro, com cerca de 20 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro externo; as gotas provenientes desses tubos têm um volume aproximado de 0,05 ml. O conta-gotas capilar também pode ser empregado (Fig. II.13*b*). Uma útil pipeta de vidro, com cerca de 20 cm de comprimento, pode ser feita com um tubo de 4 mm e estirada na chama (Fig. II.44); podem ser preparadas várias dessas pipetas com diferentes diâmetros internos. Um abundante suprimento desses tubos de vidro e pipetas deve ser mantido em estoque e guardado num béquer de 10 cm de altura, com as extremidades estreitas voltadas para baixo e repousando sobre uma almofada de algodão puro; o béquer e as pipetas são protegidos contra a poeira com uma capa

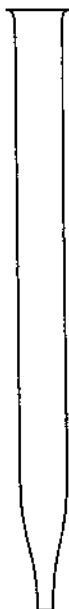



Fig. II.44

de folha de polietileno. As pipetas que são usadas com freqüência podem ser apoiadas horizontalmente num suporte construído com bastões de vidro finos. Após o uso, eles devem ser imersos em béqueres cheios de água destilada: assim, são evitados os intercâmbios e facilitada a limpeza subseqüente.

Podem ser obtidas gotas muito pequenas e de tamanhos uniformes, por meio de alças de fio de platina. Os vários tamanhos das alças podem ser calibrados (pesando as gotas desprendidas) e assim a quantidade de líquido liberada de cada alça torna-se conhecida. Faz-se um certo número de alças, curvando o fio de platina de espessura apropriada; os fios devem ser unidos ao bastão de vidro ou tubo para atuar como cabos. São mantidos em tubos de ensaio de pirex com rolhas de cortiça ou de borracha e rotulados com os dados referentes ao tamanho da gota que desprendem. É preciso indicar que o fio de platina, novo e liso, permite que os líquidos gotejem com demasiada rapidez e, portanto, é essencial torná-lo mais áspero por imersão em solução de ácido cloroplatínico, seguida de aquecimento ao rubro numa chama; isto deve ser repetido várias vezes. As microburetas, às vezes, têm aplicação em desprendimento de gotas.

Podem ser adicionadas soluções de reagentes dos frascos conta-gotas de 25-30 ml de capacidade (Seção **II.4**, 4). Um frasco de estoque para água e soluções que não se deterioram e que permite fácil adição de gotas é mostrado na Fig. II.45. É um recipiente de pirex no qual foi fundido um tubo com extremidade capilar. Uma pequena pêra de borracha é colocada sobre o gargalo, que tem um pequeno orifício lateral para permitir a entrada de ar.

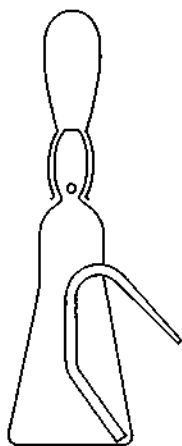



Fig. II.45

[1] A *digestão* de amostras sólidas com ácido ou solvente pode ser efetuada em pequenos cadinhos aquecidos sobre uma placa metálica quente, ou num banho de ar (Fig. II.38), ou no aparelho de vidro ilustrado na Fig. II.46. Este último é aquecido sobre um microqueimador e, então, girado de modo que o líquido sobrenadante, ou solução, possa ser derramado, gota a gota, sem perda ou perigo.

As *reações de toque* podem ser efetuadas de várias maneiras: sobre uma placa de toque, num microcadinho, tubo de ensaio, tubo de centrífuga ou

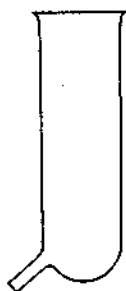



Fig. II.46

sobre papel de filtro. As reações gasosas são conduzidas em aparelhos especiais.

As *placas de toque* comerciais são feitas de porcelana vidrada e contêm de 6 a 12 cavidades iguais que retêm 0,5 a 1 ml de líquido. É recomendável, entretanto, ter várias placas de toque com cavidades de diferentes tamanhos. O fundo branco da porcelana permite distinguir as pequenas variações de cor nas reações que apresentam produtos coloridos. As variações de cor são mais prontamente percebidas por comparação com testes em branco em cavidades adjacentes da placa de toque. Quando se formam precipitados incolores, ligeiramente coloridos ou turvados, é melhor empregar placas de toque pretas. São também disponíveis placas de toque transparentes de vidro resistente (por exemplo, Jena); estas podem ser colocadas sobre papel brilhante de cor adequada. As gotas da solução de teste e do reagente, colocadas juntas sobre uma placa de toque, devem ser sempre bem misturadas. Pode ser utilizado um agitador de vidro (Fig. II.37) ou um fio de platina.

Os traços de turbidez e de cor são também facilmente distinguidos em microtubos de ensaio (50 $\times$ 8 mm) ou tubos de centrífuga. Como regra geral, tais recipientes são empregados para testar soluções diluídas, a fim de obter uma suficiente profundidade de cor. O líquido, num tubo de microcentrífuga ou num tubo de ensaio, pode ser aquecido num suporte especial imerso num

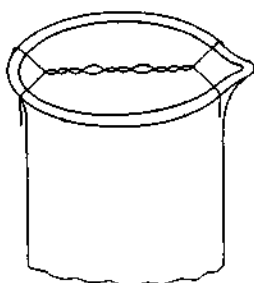



Fig. II.47

banho-maria (Figs. II.22 e 23) ou no aparelho da Fig. II.47. Este é construído com uma chapa fina de alumínio ou fio de níquel. Os tubos deslizarão pelas aberturas e repousarão nos seus colarinhos. O suporte de fio é adaptado a um pequeno béquer, que se enche com água na temperatura apropriada.

Para aquecimento a temperaturas mais altas ($>100^oC$), podem ser empregados microcadinhos de porcelana: eles são imersos num banho de ar (Fig. II.38), e este aquecido por um microqueimador, ou podem ser aquecidos diretamente sobre uma chapa de asbesto. Pequenos vidros de relógio de sílica também têm aplicação em evaporações.

É preciso enfatizar que todos os aparelhos de vidro e porcelana, incluindo placas de toque e cadinhos, devem ser mantidos escrupulosamente limpos. É uma boa prática lavar todos os aparelhos (em particular as placas de toque) imediatamente após o uso. Cadinhos de porcelana e de vidro são melhor lavados por imersões numa mistura de ácido sulfúrico e ácido crômico ou numa mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio, seguida de lavagem com uma abundante quantidade de água destilada, e secagem. O uso da mistura de ácido crômico não é recomendável para placas de toque.

O grande mérito dos aparelhos de vidro e de porcelana é que podem ser usados com qualquer concentração de ácido e base: são também preferidos, quando produzidos compostos fracamente coloridos (especialmente amarelos) ou o teste depende de ligeiras diferenças de cor. O papel de filtro, pode ser utilizado com soluções fortemente ácidas, pois estas furam o papel, enquanto soluções fortemente básicas produzem aumento de volume do papel. Não obstante, para vários propósitos e especialmente para aqueles dependentes da aplicação dos fenômenos capilares, as reações de toque conduzidas sobre papel de filtro possuem vantagens sobre aquelas em vidro ou porcelana. Os testes geralmente têm maior sensibilidade e obtém-se um registro permanente ou semipermanente da experiência.

As *reações de toque sobre papel de filtro* são feitas com papel Whatman n.º 120 para reações de toque, mas em alguns casos utiliza-se Whatman n.º 3. Os equivalentes Schleicher e Schuell (E.U.A.) são os n.ºs 601 e 598. Estes papéis possuem a propriedade desejável de absorver rapidamente as gotas, sem muita dispersão, como é o caso de papéis mais finos. Embora as impurezas sejam reduzidas ao valor mínimo, estes papéis podem conter traços de ferro e fosfato. As reações de toque para estes papéis são melhor feitas com papel de filtro quantitativo (Whatman n.º 42 ou a variedade mais endurecida n.º 542). O papel deverá ser cortado em tiras de 6×2 cm ou 2×2 cm e guardado em placas de Petri ou recipientes com rolhas de boa vedação.

Há papéis comerciais de ensaios de toque, nos quais a reação é confinada a uma área uniforme de dimensões fixas, produzida por envolvimento da área por uma barreira quimicamente inerte e repelente à água. Estes papéis são desenvolvidos por H. Yagoda e podem ser empregados para trabalho semiquantitativo. O Schleicher e Schuell (E.U.A.) n.º 211Y, papel de "ensaio de toque confinado", é destinado ao uso com gotas unitárias de solução, e o n.º 597Y para volumes um tanto maiores. Eles são freqüentemente referidos como papéis de teste Yagoda.

As reações sobre o papel nem sempre envolvem interação entre uma gota de solução de teste e uma do reagente. Às vezes, o papel é impregnado com o reagente e, quando seco, recebe uma gota da solução. Deve ser tomado cuidado especial na escolha do reagente impregnante. Os reagentes orgânicos, só ligeiramente solúveis em água, mas que se dissolvem prontamente em álcool ou outros solventes orgânicos, têm extensa aplicação. Os sais hidrossolúveis dos metais alcalinos não são, freqüentemente, bastante estáveis em

papel. Tal dificuldade pode ser superada pelo uso de sais ligeiramente solúveis de outros metais. Deste modo, a concentração do íon reativo pode ser regulada automaticamente pela seleção adequada do sal impregnante, e a especificidade do teste pode ser bastante melhorada por restringir o número de reações possíveis. Assim, o xantato de potássio (Seção **VII.6**) tem pouco valor como agente impregnante, pois ele se decompõe rapidamente e se torna inútil após alguns dias. Quando, no entanto, é usado o oxalato de cádmio, obtém-se um papel que dá reações sensíveis somente com cobre e molibdênio e mantém-se estável durante meses. Da mesma forma, o hexacianoferrato (II) de zinco incolor oferece vantagens paralelas como fonte de íons hexacianoferrato (II) e fornece um teste altamente sensível para íons ferro (II). Um exemplo adicional é o papel impregnado com sulfetos de zinco, cádmio ou antimônio; tais papéis são estáveis, cada um com sua concentração máxima de íons sulfeto (controlada pelo seu produto de solubilidade) e, portanto, só aqueles sulfetos metálicos, cujos produtos de solubilidade forem suficientemente baixos, são precipitados. O papel de sulfeto de antimônio (III) precipita somente prata, cobre e mercúrio na presença de chumbo, cádmio, estanho, ferro, níquel, cobalto e zinco. Pode-se esperar que o uso de reagentes "insolúveis" diminuiria o índice de reação. Este retardamento não é significativo quando o papel é o meio, devido ao fino estado de divisão e à grande superfície disponível. Torna-se apreciável a redução em sensibilidade somente quando os produtos de solubilidade do reagente e o produto da reação aproximam-se da mesma ordem de magnitude. Isso é naturalmente evitado na seleção dos reagentes.

O *papel de filtro pode ser impregnado* com reagentes pelos seguintes métodos:

I) Para reagentes que são solúveis em água ou em solventes orgânicos, as tiras de papel de filtro são banhadas nas soluções contidas em béqueres ou outros recipientes. É necessário tomar cuidado para evitar que as tiras se grudem uma na outra ou nas paredes do recipiente, pois isso impedirá uma impregnação uniforme. A imersão deve durar cerca de 20 minutos e a solução deve ser agitada freqüentemente ou o recipiente girado lentamente, para produzir um turbilhonamento da solução. As tiras são removidas do banho, deixadas drenar, presas a um cordão (estendido horizontalmente), e depois secadas ao ar. A secagem uniforme é de grande importância.

Como alternativa, o reagente pode ser vaporizado sobre o papel de filtro. O vaporizador de vidro dá excelentes resultados (Fig. II.48, fora de escala). Uma pêra de borracha é fixada em C; a rolha é colocada num tubo de ebulição ou num pequeno frasco contendo a solução impregnante. O papel é pulverizado primeiro em um lado e então no outro.

II) Para reagentes que são precipitados sobre o papel, as tiras são embebidas rápida e uniformemente na solução de um dos reagentes, são secadas e então, de modo semelhante, imersas numa solução do precipitado. O excesso de reagentes é removido por lavagem e as tiras são secadas. As melhores condições (concentração de soluções, ordem em que são aplicadas etc.) devem ser determinadas por experiência. Ao preparar um papel altamente impregnado, a precipitação nunca deve ser feita com soluções concentradas, pois isto pode conduzir a uma precipitação não-homogênea e o reagente tenderá a sair do papel após ser este lavado e seco. É essencial conduzir o embebimento e precipitação separadamente com soluções diluídas,

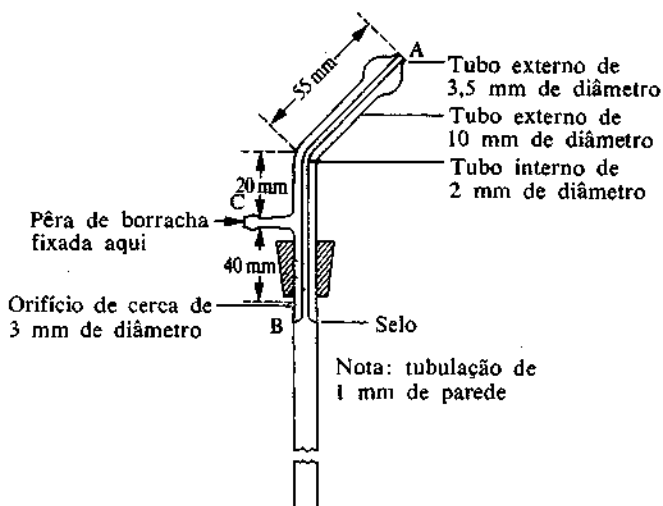



Fig. II.48

e secar o papel entre as precipitações individuais. Às vezes, é preferível usar um reagente em forma gasosa, por exemplo, sulfeto de hidrogênio para sulfetos, e amônia para hidróxidos. Não há então perigo de perder o precipitado por lavagem.

As reações são efetuadas pela colocação de uma gota de solução de uma pipeta capilar no centro do papel de reagente em posição horizontal, repousando sobre um cadinho de porcelana ou um recipiente semelhante. Segue-se um espalhamento capilar e surge uma mancha circular. Com um papel de reagente impregnado, a resultante modificação em cor pode ocorrer quase imediatamente, ou pode se desenvolver após a aplicação de um reagente adicional. É melhor não colocar a gota da solução de teste sobre o papel, mas deixar que ela saia lentamente da ponta do capilar (0,2-1 mm de diâmetro), apoiando a ponta sobre o papel. A gota de teste então se distribui sobre uma área diminuta, ocorrendo precipitação ou adsorção do produto da reação na área circundante, onde permanece fixo nas fibras, enquanto o líquido límpido se espalha radialmente, para fora, por capilaridade. Obtém-se uma concentração do produto colorido que, do contrário, ficaria espalhado por toda a área originalmente molhada pela gota de teste, assim tornando distintamente visíveis as diminutas quantidades. Assim se obtém uma sensibilidade maior do que por adição de uma gota livre de solução de teste. Deve ser evitado o contato com os dedos na manipulação dos papéis de reação de toque; um canto da tira deve ser seguro com uma pinça limpa.

O problema da *separação das fases líquidas e sólidas*, antes ou depois de tomar uma ou duas gotas da solução de teste, freqüentemente aparece em análise de toque. Quando há um volume de líquido comparativamente grande e é necessário o material sólido, pode ser empregada a centrifugação em um tubo de microcentrífuga (Fig. II.34). Como alternativa, um microtubo de filtro de vidro sinterizado (Fig. II.49), colocado num tubo de ensaio de tamanho adequado, pode ser submetido à centrifugação; este dispositivo

simplifica a lavagem de um precipitado. Se o sólido não for necessário, o líquido pode ser colhido numa pipeta capilar e sugado através de um pequeno tampão de algodão purificado colocado na extremidade capilar; pela remoção do algodão e limpeza da pipeta, obtém-se um líquido límpido e livre de matéria em suspensão.

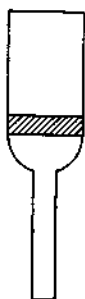



Fig. II.49

Na Fig. II.50 é mostrada uma útil *pipeta de filtro.* Ela é feita com um tubo de 6 mm de diâmetro. Uma pêra de borracha é fixada no braço curto A; o braço B é plano, enquanto o C é estirado como um fino capilar; um tubo curto de borracha é adaptado na extremidade B. Para filtrar, um disco de papel de filtro do mesmo diâmetro externo do tubo (cortado de um papel de filtro por meio de um furador de rolhas afiado ou por um vazador) é colocado sobre a superfície plana esmerilhada de B, o tubo F sobre o papel e então mantido em posição pelo deslizamento do tubo de borracha sobre o papel, apenas o suficiente para segurá-lo, quando o tubo F for removido.

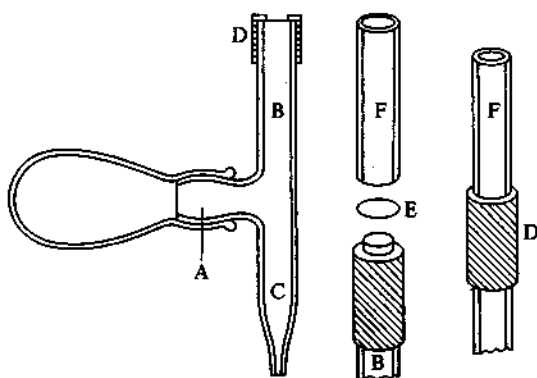



Fig. II.50

A pipeta de filtro pode ser usada colocando uma gota da solução sobre o disco de filtro ou mergulhando a extremidade B do tubo no cadinho, tubo de ensaio ou recipiente contendo a solução a ser filtrada. A pêra é comprimida pelo polegar e dedo médio, e a ponta do conta-gotas é cerrada com o indicador, permitindo assim que a solução seja sugada através do papel, quando a pêra for solta. Para liberar as gotas de líquido filtrado assim

obtidas, a pipeta de filtro é invertida sobre a placa de toque, em posição inclinada, com a pêra para cima. Uma outra manipulação da pêra força o líquido da ponta do conta-gotas para a placa de toque. O precipitado sobre o papel pode ser retirado para qualquer tratamento posterior, simplesmente deslizando o tubo de borracha D para baixo, sobre o braço B.

Outro método envolve o uso de um *bastão de filtro Emich* ajustado, através de uma rolha de borracha, a um tubo de sucção de paredes espessas; o filtrado é colhido num microtubo de ensaio (Fig. II.51). O bastão de filtro tem um pequeno tampão de asbesto purificado.

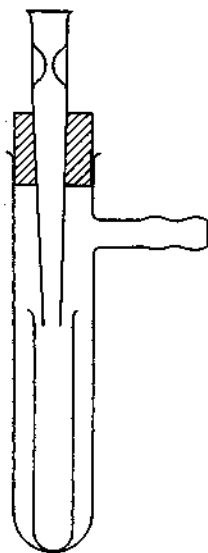



Fig. II.51

O aparelho ilustrado na Fig. II.52 pode ser empregado quando o papel de filtro (ou papel de reação de toque) deve ser *aquecido a vapor*. O papel de filtro é colocado sobre o suporte do braço lateral. Carregando o frasco com solução de sulfeto de hidrogênio, solução de amônia, água de cloro ou de bromo, o aparelho pode ser utilizado para tratar o papel de filtro com os respectivos gases ou vapores.

A *fusão* e a solução de uma massa fundida podem ser conduzidas numa alça de fio de platina ou colher de platina (0,5-1 ml de capacidade), presa a um fio grosso de platina, fundido a um cabo de vidro.

As *reações gasosas* podem ser efetuadas em aparelhos especiais. Para testar carbonatos, sulfetos etc., é necessário absorver o gás liberado de uma gota de água ou de solução de reagente. O aparelho é mostrado na Fig. II.53 e consiste em um microtubo de ensaio de cerca de 1 ml de capacidade, que pode ser cerrado com uma pequena rolha de vidro esmerilhado fundida a uma pequena esfera de vidro. O reagente e a solução ou sólido de teste são colocados no fundo do tubo e uma gota do reagente para o gás é suspensa na esfera da rolha. O gás desprende-se no tubo, se necessário, por

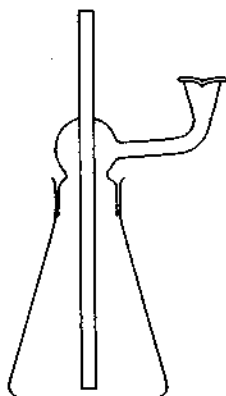



Fig. II.52

aquecimento suave e é absorvido pelo reagente na esfera. Como o aparelho é cerrado, o gás não pode escapar, e, após um determinado tempo, ele é absorvido quantitativamente pelo reagente. Uma gota de água pode tomar o lugar do reagente na rolha; o gás é dissolvido, a gota pode passar para uma placa de toque ou para um microcadinho e tratada com o reagente. O aparelho mostrado na Fig. II.54, que é cerrado com uma rolha de borracha, é às vezes preferível, particularmente quando quantidades diminutas de gás são consideradas. O tubo de vidro, com sua extremidade inferior em forma de um pequeno bulbo, pode ser elevado ou baixado à vontade, enquanto a modificação de cor e os produtos da reação podem tornar-se mais facilmente visíveis, enchendo o bulbo com pó de gesso ou de magnésio. Em algumas

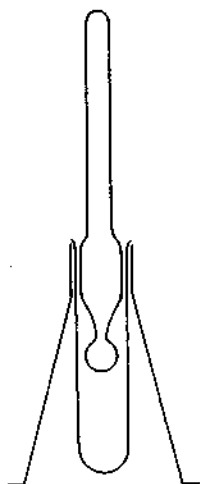
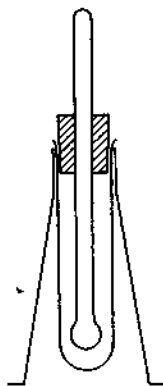
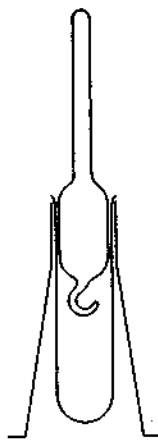



Fig. II.53 Fig. II.54 Fig. II.55

reações, por exemplo, em ensaios de amônia, pode ser necessário suspender uma pequena tira de papel de reagente em um gancho de vidro fundido à rolha, como na Fig. II.55. Quando um determinado gás tem de ser identificado na presença de outros gases, o aparelho mostrado na Fig. II.56 deve ser utilizado; aqui, a rolha para o microtubo de ensaio consiste em um pequeno funil de vidro no topo do qual se coloca o papel de filtro impregnado, a fim de absorver o gás. O papel de filtro impregnado permite a passagem de outros gases e somente retém o gás a ser testado pela formação de um composto não-volátil, que pode ser identificado por meio de um ensaio de toque. Outro aparelho útil é mostrado na Fig. II.57; consiste em um microtubo de ensaio no qual se coloca frouxamente um tubo de vidro estreitado em ambas as extremidades. Enche-se a extremidade capilar inferior com uma solução de reagente adequada, a uma altura de cerca de 1 mm; se o gás liberado formar um composto colorido com o reagente, poderá ser facilmente visto no capilar.

Quando *altas temperaturas* ou *aquecimento ao rubro* são necessários ao desprendimento do gás, pode ser utilizado um simples tubo de vidro duro, sustentado em um orifício circular numa placa de asbesto ou uralita (Fig. II.58). A extremidade aberta do tubo deve ser coberta com um pequeno pedaço de papel de reagente e mantida em posição por meio de um bujão de vidro.

Às vezes, é necessária a *microdestilação,* por exemplo, no ensaio de cloreto de cromila para cloreto (Seção **IV.14**). O aparelho mostrado na Fig. II.59 é adequado para a destilação de quantidades muito pequenas de uma mistura. Um microcadinho pode ser empregado como receptor.

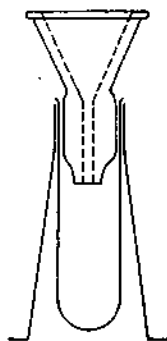
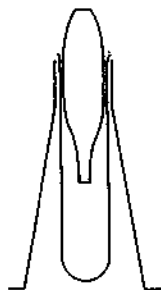
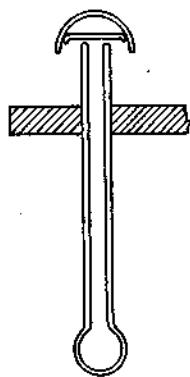



Fig. II.56 Fig. II.57 Fig. II.58

Nos capítulos III, IV e VII serão fornecidos os dados experimentais para a detecção de vários íons por ensaios de toque. As sensibilidades dadas são, como regra geral, para uma solução contendo somente o íon em questão. É preciso lembrar que este é o caso mais favorável e que, na prática, a presença de outros íons torna necessária uma modificação no procedimento freqüentemente indicado, e que, na maioria das vezes, envolve uma perda da sensibilidade. Quase sem exceção, cada teste está sujeito à interferência da presença de outros íons, e a possibilidade destas interferências ocorrerem deve ser levada em consideração quando se realiza um ensaio. Além disso,

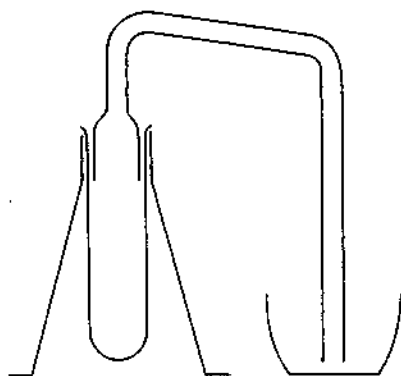



Fig. II.59

as sensibilidades determinadas sobre o papel de reação de toque dependerão do tipo de papel usado. Os valores dados no texto foram amplamente obtidos com o papel de toque Schleicher e Schuell; resultados substancialmente semelhantes são dados pelos papéis equivalentes Whatman.

É importante chamar a atenção para a diferença entre os termos "específico" e "seletivo", quando usados em conexão com reagentes ou reações. As reações (e reagentes) que, sob as condições experimentais empregadas, são indicativas de uma substância (ou íon) só são designadas como específicas, enquanto aquelas reações (e reagentes) que são características de um número comparativamente pequeno de substâncias são classificadas como seletivas. Por isso, podemos descrever as reações (ou reagentes) como tendo graus variáveis de seletividade; contudo, uma reação (ou reagente) pode ser somente específica ou não específica.

III

REAÇÕES DOS CATÍONS

III.1 CLASSIFICAÇÃO DOS CATÍONS (ÍONS METÁLICOS) EM GRUPOS ANALÍTICOS. Para fins de análise qualitativa sistemática, os catíons são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua peculiaridade a determinados reagentes. Pelo emprego sistemático desses assim chamados reagentes de grupo (que são específicos para cada grupo), podemos tirar conclusões sobre a presença ou ausência de grupos de catíons e também separar tais conjuntos para uma posterior análise. As análises qualitativas sistemáticas serão tratadas minuciosamente no capítulo V, mas as reações dos catíons serão explicadas aqui, de acordo com a ordem definida por esse sistema de classificação em grupo. Além de ser a maneira tradicional de apresentar a matéria, torna o estudo das reações mais fácil, porque os íons de comportamento análogo são reunidos dentro de um grupo.

Os reagentes usados para a classificação dos catíons mais comuns são o ácido clorídrico, o ácido sulfídrico (sulfeto de hidrogênio), o sulfeto de amônio e o carbonato de amônio. A classificação baseia-se no modo como os catíons reagem a tais reagentes pela formação ou não de precipitados. Por isso, pode-se dizer que a *classificação dos íons mais comuns é baseada nas diferenças de solubilidade de seus cloretos, sulfetos e carbonatos.*

Os cinco grupos e suas características são, como se segue:

Grupo I. Os catíons deste grupo formam precipitados com ácido clorídrico diluído. Os íons deste grupo são: *chumbo, mercúrio (I)* e *prata.*

Grupo II. Os catíons deste grupo não reagem com ácido clorídico, mas formam precipitados com ácido sulfídrico em meio ácido mineral diluído. Os íons deste grupo são: *mercúrio (II), cobre, bismuto, cádmio, arsênio (III), arsênio (V), antimônio (III), antimônio (V), estanho (II), estanho (III)* e *estanho (IV).* Os quatro primeiros formam o subgrupo II.A, e os seis últimos, o subgrupo II.B. Enquanto os sulfetos dos catíons do grupo II.A são insolúveis em polissulfeto de amônio, os do grupo II.B são solúveis.

Grupo III. Os catíons deste grupo não reagem nem com ácido clorídrico nem com ácido sulfídrico em meio ácido mineral diluído. Todavia, formam precipitados com sulfeto de amônio em meio neutro ou amoniacal. Os catíons deste grupo são: *cobalto (II), níquel (II), ferro (II), ferro (III),* cromo *(III), alumínio, zinco* e *manganês (II).*

Grupo IV. Os catíons deste grupo não reagem nem com reagentes do grupo I, nem do II, nem do III. Eles formam precipitados com carbonato de amônio na presença de cloreto de amônio em meio neutro ou levemente ácido. Os catíons deste grupo são: *cálcio, estrôncio* e *bário*.

Alguns métodos de classificação de grupo excluem o cloreto de amônio, além do carbonato de amônio, como reagentes de grupo; neste caso, o magnésio deve ser incluído neste grupo. Visto que, de qualquer forma, no decorrer das análises sistemáticas, consideráveis amostras de cloreto de amônio estarão presentes quando os catíons do quarto grupo precipitarem, é mais lógico não incluir o magnésio no grupo IV.

Grupo V. Os catíons comuns, que não reagem com nenhum dos reagentes dos grupos anteriores, formam o último grupo, que inclui os *íons magnésio, sódio, potássio, amônio, lítio* e *hidrogênio*.

O sistema de grupo de catíons pode ser estendido para satisfazer a inclusão de íons menos comuns. A classificação desses íons, juntamente com suas reações, será fornecida no capítulo VII.

III.2 NOTAS SOBRE O ESTUDO DAS REAÇÕES DOS ÍONS. Por ocasião do estudo das reações dos íons, serão aplicadas as técnicas experimentais apresentadas no capítulo II. As reações podem ser estudadas tanto em escala macro como em semimicro e a maioria das reações pode ser aplicada sob a forma de ensaios de toque (*spot test*). As sugestões para a preparação de reagentes estão contidas no apêndice deste livro. Os reagentes estão selecionados no apêndice em ordem alfabético, com notas referentes à sua estabilidade. A maioria dos reagentes é, de certa forma, tóxica, e por isso deve ser manipulada com cuidado. Aqueles que forem excepcionalmente tóxicos ou perigosos devem ser rotulados de modo especial, devendo ser manuseados com extremo cuidado. Na lista de reações, esses reagentes serão marcados como VENENOSO ou PERIGOSO. Não se deve usar esses reagentes, quando se está sozinho no laboratório; é melhor avisar um colega ou o supervisor antes de usá-los.

A concentração escolhida na maioria dos casos é a molar, o que significa que se torna fácil calcular os volumes relativos do material e do reagente necessário para se completar a reação. Não é aconselhável adicionar a quantidade calculada de reagente imediatamente e de uma só vez à solução (cap. II), mas a quantidade final deve igualar ou superar o equivalente. Em alguns casos, é impossível ou impraticável preparar um reagente molar e, nestes casos, têm de ser usados reagentes 0,5M ou até 0,1M. É fácil, a partir das concentrações, predizer o volume de um determinado reagente necessário para completar a reação. Os ácidos e as bases são utilizados, na maioria das vezes, em concentrações da ordem de 2M, para se evitar uma diluição desnecessária da mistura.

Fazer anotações, quando se estudam essas reações, é absolutamente necessário para o estudante. É essencial estabelecer uma maneira clara e lógica de se fazer anotações. É importante anotar: a) o reagente e qualquer circunstância especial, quando se efetua o ensaio; b) as alterações observadas; c) a equação da reação ou alguma outra explicação do que ocorrer. Um método muito bom para se fazer anotações é o seguinte: abre-se um livro de notas e divide-se a página à esquerda em duas colunas por uma linha vertical.

Acima da coluna da esquerda, escreve-se "ENSAIO"; esta conterá uma breve descrição do teste, incluindo o reagente e as circunstâncias nas quais a experiência se processa. Na segunda coluna (ainda na página à esquerda), escreve-se "OBSERVAÇÃO"; esta deverá conter as transformações visíveis que ocorrem na realização do ensaio. Finalmente, reserva-se toda a página à direita para as "EXPLICAÇÕES", onde figuram as equações das reações processadas. Uma típica página de notas, contendo algumas das reações com íons chumbo (II), está exemplificada na Tabela III.1. É aconselhável resumir as reações dentro de um grupo em forma de tabela, conforme apresentado na Tabela III.2 para o primeiro grupo de catíons.

A coluna "ENSAIO" deverá ser elaborada antes de serem feitas as experiências. Quando o estudante descrever a experiência, estara apto para planejar seus experimentos e otimizar o tempo disponível no laboratório. A coluna "OBSERVAÇÃO" será preenchida no decorrer das experiências, enquanto a página destinada a "EXPLICAÇÕES" será preenchida já fora do laboratório. Finalmente, as tabelas das reações serão elaboradas quando as reações de um determinado grupo tiverem sido estudadas e explicadas. Essa maneira metódica de estudo possibilita-nos aproveitar o valioso tempo de laboratório inteiramente para as experiências, e o fato de se lidar com uma reação específica, ao todo quatro vezes, ajuda o estudante a gravar melhor a matéria.

III.3 PRIMEIRO GRUPO DE CATÍONS: CHUMBO (II), MERCÚRIO (I) E PRATA (I).

Reagente do grupo: ácido clorídrico diluído 2M.

Reação do grupo: precipitado branco de cloreto de chumbo, $PbCl_2$, cloreto de mercúrio (I), Hg_2Cl_2, e cloreto de prata, AgCl.

Os catíons do primeiro grupo formam cloretos insolúveis. O cloreto de chumbo, porém, é ligeiramente solúvel em água e, por esta razão, o chumbo nunca é completamente precipitado, quando se adiciona ácido clorídrico diluído à amostra. Os íons chumbo restantes são quantitativamente precipitados com ácido sulfúrico em meio ácido, junto com os catíons do segundo grupo.

Os nitratos desses catíons são muito solúveis. Entre os sulfatos, o de chumbo é praticamente insolúvel, enquanto o de prata se dissolve muito mais facilmente. A solubilidade do sulfato de mercúrio (I) situa-se entre os dois. Os brometos e os iodetos também são insolúveis, embora a precipitação dos halogenetos de chumbo seja incompleta e os precipitados se dissolvam lentamente em água quente. Os sulfetos são insolúveis. Os acetatos são mais solúveis, embora o acetato de prata possa ser precipitado a partir de soluções mais concentradas. Os hidróxidos e os carbonatos são precipitados com uma quantidade equivalente de reagente, porém um excesso poderia funcionar de várias maneiras. Há diferenças também quanto ao seu comportamento em relação à amônia.

III.4 CHUMBO, Pb (A_r = 207,19).[1] O chumbo é um metal cinza azulado com uma alta densidade (11,48 g ml^{-1} à temperatura ambiente). Dissolve-se

1. A_r = massa atômica relativa. (N. do T.)

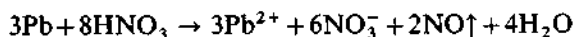
Tabela III.1 Uma página de um livro de anotações de laboratório

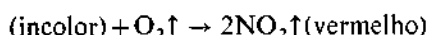
Ensaio Grupo I Pb^{2+}	Observação	Explicações
1. HCl	Precipitado branco	$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$
$+NH_3$	Nenhuma mudança	Nenhum complexo de amina (mas $Pb(OH)_2\downarrow$)
+ água quente	Dissolve	33,4 g $PbCl_2$ dissolve por litro a 100ºC
2. $H_2S(+HCl)$	Precipitado preto	$Pb^{2+} H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$
$+HNO_3$ concentrado	Precipitado branco	$3PbS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O + 3S\downarrow$
+ ebulição	Precipitado branco (diferente)	$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow$ $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$
3. NH_3	Precipitado branco	$Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$
+ excesso	Nenhuma mudança	Pb^{2+} não forma nenhum complexo de amina
4. NaOH	Precipitado branco	$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$
+ excesso	Dissolve	$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows [Pb(OH)_4]^{2-}$ $Pb(OH)_2$: anfótero
5. KI	Precipitado amarelo	$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$
+ excesso	Nenhuma mudança	Nenhum complexo de iodo

Tabela III.2 Reações dos catíons do grupo I

	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag^+
HCl	Branco, $PbCl_2\downarrow$	Branco, $Hg_2Cl_2\downarrow$	Branco, $AgCl\downarrow$
+NH	Não altera	Preto, $Hg\downarrow + HgNH_2Cl\downarrow$	Dissolve $[Ag(NH_3)_2]^+$
+ água quente	Dissolve	Não altera	Não altera
$H_2S(+HCl)$	Preto, $PbS\downarrow$	Preto, $Hg\downarrow + HgS\downarrow$	Preto, $Ag_2S\downarrow$
$+ccHNO_3$, ebulição	Branco, $PbSO_4\downarrow$	Branco, $Hg_2(NO_3)_2S\downarrow$	Dissolve Ag^+
NH_3, pequena quan- + tidade	Branco, $Pb(OH)_2\downarrow$	Preto, $Hg\downarrow + HgO,HgNH_2NO_3\downarrow$	Marrom, $Ag_2O\downarrow$
excesso	Não altera	Não altera	Dissolve $[Ag(NH_3)_2]^+$
NaOH, pequena quantidade	Branco, $Pb(OH)_2\downarrow$	Preto, $Hg_2O\downarrow$	Marrom, $Ag_2O\downarrow$
+ excesso	Dissolve $[Pb(OH)_4]^{2-}$	Não altera	Não altera
KI, pequena quantidade	Amarelo, $PbI_2\downarrow$	Verde, $Hg_2I_2\downarrow$	Amarelo, $AgI\downarrow$
+ excesso	Não altera	Cinza, $Hg\downarrow + [HgI_4]^{2-}$	Não altera
K_2CrO_4	Amarelo, $PbCrO_4\downarrow$	Vermelho, $Hg_2CrO_4\downarrow$	Vermelho, $Ag_2CrO_4\downarrow$
$+NH_3$	Não altera	Preto, $Hg\downarrow + HgNH_2NO_3\downarrow$	Dissolve $[Ag(NH_3)_2]^+$
KCN, pequena quántidade	Branco, $Pb(CN)_2\downarrow$	Preto, $Hg\downarrow + Hg(CN)_2$	Branco, $AgCN\downarrow$
+excesso	Não altera	Não altera	Dissolve $[Ag(CN)_2]^-$
Na_2CO_3	Branco, $PbO.PbCO_3\downarrow$	Branco amarelado $Hg_2CO_3\downarrow$	Branco amarelado $Ag_2CO_3\downarrow$
+ ebulição	Não altera	Preto, $Hg\downarrow + HgO\downarrow$	Marrom, $Ag_2O\downarrow$
Na_2HPO_4	Branco, $Pb_3(PO_4)_2\downarrow$	Branco, $Hg_2HPO_4\downarrow$	Amarelo, $Ag_3PO_4\downarrow$
Reações específicas	Benzidina ($+Br_2$) azul	Difenilcarbazida violeta	*p*-dimetilamino-benzilideno-rodanina ($+HNO_3$) violeta

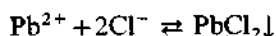
facilmente em concentração média de ácido nítrico (8M), formando, na reação, o óxido de nitrogênio:

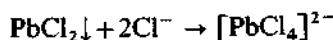
$$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb^{2+} + 6NO_3^- + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

O gás incolor de dióxido de nitrogênio, quando misturado com o ar, oxida-se a dióxido de nitrogênio vermelho:

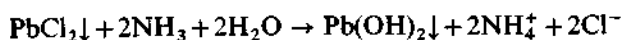
$$(\text{incolor}) + O_2\uparrow \rightarrow 2NO_2\uparrow(\text{vermelho})$$

Com ácido nítrico concentrado, forma-se uma película protetora de nitrato de chumbo na superfície do metal, que evita sua dissolução. O ácido clorídrico diluído ou o ácido sulfúrico têm pouco efeito, devido à formação de cloreto de chumbo ou sulfato de chumbo insolúveis na superfície.

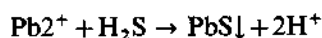
Reações dos íons chumbo (II). Uma solução 0,25M de nitrato de chumbo ou 0,25M de acetato de chumbo pode ser usada para o estudo destas reações.

1. *Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis):* forma-se um precipitado branco em solução fria e não muito diluída:

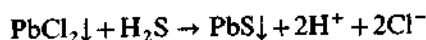
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_2\downarrow$$

O precipitado é solúvel em água quente (33,4 g ℓ^{-1} a 100°C, enquanto somente 9,9 ℓ^{-1} a 20°C), mas separa-se novamente, formando cristais em forma de agulhas alongadas por resfriamento. Também é solúvel em ácido clorídrico concentrado ou cloreto de potássio concentrado, formando íons tetracloroplumbato (II):

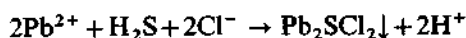
$$PbCl_2\downarrow + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_4]^{2-}$$

Se o precipitado for lavado por decantação e se se adicionar amônia diluída, não se observará qualquer alteração (diferença dos íons mercúrio (I) ou prata), embora ocorra uma reação de intercâmbio de precitado, formando-se o hidróxido de chumbo:

$$PbCl_2\downarrow + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ + 2Cl^-$$

2. *Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico) em meio neutro ou ligeiramente ácido:* forma-se um precipitado preto de sulfeto de chumbo.

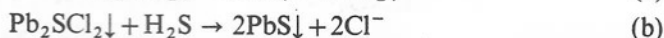
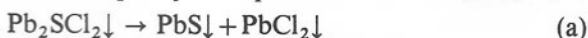
$$Pb2^+ + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$$

A precipitação é incompleta na presença de ácidos minerais fortes em concentrações superiores a 2M. Devido aos íons hidrogênio formados na reação acima, recomenda-se tamponar a mistura com acetato de sódio.

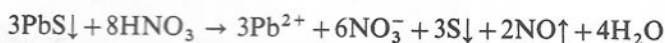
Introduzindo gás sulfídrico numa mistura que contenha um precipitado branco de cloreto de chumbo, este é convertido em sulfeto de chumbo (preto) por uma reação de intercâmbio de precipitado:

$$PbCl_2\downarrow + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^-$$

Se o ensaio for conduzido na presença de grandes quantidades de cloretos (cloreto de potássio saturado), forma-se inicialmente um precipitado vermelho de sulfocloreto de chumbo:

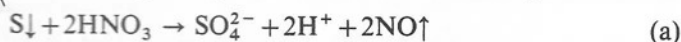
$$2Pb^{2+} + H_2S + 2Cl^- \rightarrow Pb_2SCl_2\downarrow + 2H^+$$

Este, no entanto, se decompõe por diluição (a) ou por adição posterior de gás sulfídrico (b), formando-se o precipitado preto de sulfeto de chumbo:

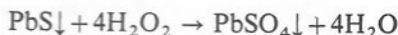
$$Pb_2SCl_2\downarrow \rightarrow PbS\downarrow + PbCl_2\downarrow \quad (a)$$

$$Pb_2SCl_2\downarrow + H_2S \rightarrow 2PbS\downarrow + 2Cl^- \quad (b)$$

O precipitado de sulfeto de chumbo decompõe-se ao adicionarmos ácido nítrico concentrado, formando-se um precipitado branco, finamente dividido, de enxofre elementar:

$$3PbS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb^{2+} + 6NO_3^- + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Se a mistura for levada à ebulição, o enxofre é oxidado pelo ácido nítrico a sulfato (a), formando-se imediatamente um precipitado branco de sulfato de chumbo (b), com a presença de íons chumbo na solução:

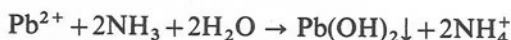
$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow \quad (a)$$

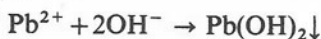
$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow \quad (b)$$

Levando o sulfeto de chumbo à ebulição na presença de peróxido de hidrogênio (3%), o precipitado preto transforma-se em branco, devido à formação do sulfato de chumbo:

$$PbS\downarrow + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 4H_2O$$

A grande insolubilidade do sulfeto de chumbo em água ($4{,}9 \times 10^{-11}$ g ℓ^{-1}) explica o motivo pelo qual o gás sulfídrico é um reagente tão sensível na detecção do chumbo e que ele pode ser detectado no filtrado a partir da separação de uma solução fraca de cloreto de chumbo em ácido clorídrico diluído.

Obs.: O sulfeto de hidrogênio é um gás extremamente tóxico e, por isso, todas as operações que o envolvem devem ser processadas na capela. Todas as precauções devem ser tomadas para impedir qualquer escape do gás sulfídrico para a atmosfera do laboratório.

3. *Solução de amônia:* precipitado branco de hidróxido de chumbo.

$$Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente.

4. *Hidróxido de sódio:* precipitado branco de hidróxido de chumbo.

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$

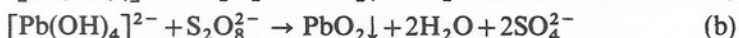
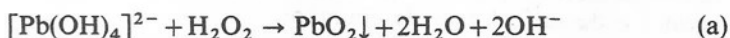
O precipitado dissolve-se em excesso de reagente, formando íons tetrahidroxiplumbato (II):

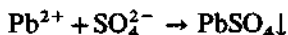
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$$

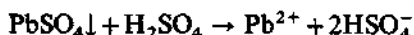
Donde, o hidróxido de chumbo apresenta um caráter anfótero.

O peróxido de hidrogênio (a) ou peroxidissulfato de amônio (b), quando adicionados a uma solução de tetrahidroxiplumbato (II), formam um precipitado preto de óxido de chumbo, pela oxidação do chumbo divalente ao estado tetravalente:

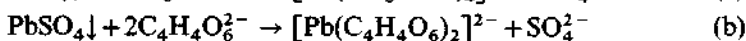
$$[Pb(OH)_4]^{2-} + H_2O_2 \rightarrow PbO_2\downarrow + 2H_2O + 2OH^- \quad (a)$$

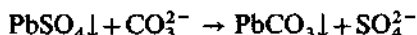
$$[Pb(OH)_4]^{2-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow PbO_2\downarrow + 2H_2O + 2SO_4^{2-} \quad (b)$$

5. *Ácido sulfúrico diluído (ou sulfatos solúveis):* precipitado branco de sulfato de chumbo:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. A quente, o ácido sulfúrico concentrado dissolve o precipitado, devido à formação de hidrogenossulfato de chumbo:

$$PbSO_4\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow Pb^{2+} + 2HSO_4^-$$

A solubilidade é muito menor na presença de etanol. O precipitado de sulfato de chumbo é solúvel em soluções mais concentradas de acetato de amônio 10M (a) ou tartarato de amônio 6M (b), na presença de amônia, quando se formam os íons tetracetatoplumbato (II) e ditartaroplumbato (II):

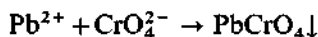
$$PbSO_4\downarrow + 4CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_4]^{2-} + SO_4^{2-} \quad (a)$$

$$PbSO_4\downarrow + 2C_4H_4O_6^{2-} \rightarrow [Pb(C_4H_4O_6)_2]^{2-} + SO_4^{2-} \quad (b)$$

A estabilidade desses complexos não é muito grande; os íons cromato, por exemplo, podem precipitar o cromato de chumbo de suas soluções. Levado à ebulição na presença de carbonato de sódio, o sulfato de chumbo é convertido em carbonato de chumbo numa reação de troca de precipitado:

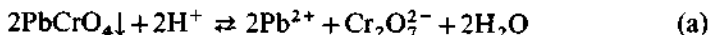
$$PbSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

Lavando o precipitado por decantação com água quente, pode-se remover os íons sulfato, e o precipitado dissolver-se-á em ácido nítrico diluído:

$$PbCO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

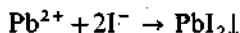
6. *Cromato de potássio em solução neutra de ácido acético ou de amônia:* precipitado amarelo de cromato de chumbo:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$

O ácido nítrico (a) ou o hidróxido de sódio (b) dissolvem o precipitado:

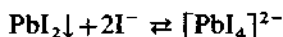
$$2PbCrO_4\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H_2O \quad (a)$$

$$PbCrO_4\downarrow + 4OH^- \rightleftarrows [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-} \quad (b)$$

Ambas as reações são reversíveis; transformando a solução com amônia ou ácido acético, respectivamente, o cromato de chumbo tornará a se precipitar.

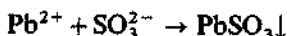
7. *Iodeto de potássio:* precipitado amarelo de iodeto de chumbo:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2\downarrow$$

O precipitado é moderadamente solúvel em água fervente, dando uma solução incolor, da qual se separa por resfriamento, formando lâminas amarelo-douradas.

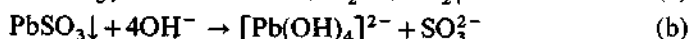
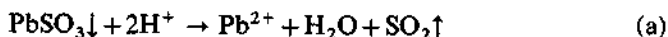
Um excesso de uma solução mais concentrada (6M) do reagente dissolve o precipitado e forma íons tetraiodoplumbato (II):

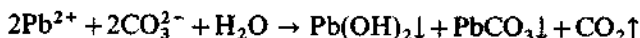
$$PbI_2\downarrow + 2I^- \rightleftarrows [PbI_4]^{2-}$$

A reação é reversível; por diluição com água, o precipitado reaparece.

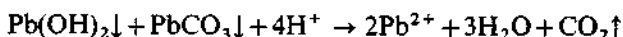
8. Sulfito de sódio em solução neutra: precipitado branco de sulfito de chumbo:

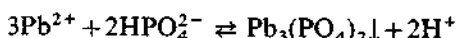
$$Pb^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow PbSO_3\downarrow$$

O precipitado é menos solúvel que o do sulfato de chumbo, embora possa ser dissolvido pelo ácido nítrico diluído (a) e hidróxido de sódio (b):

$$PbSO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2O + SO_2\uparrow \quad \text{(a)}$$

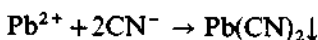
$$PbSO_3\downarrow + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + SO_3^{2-} \quad \text{(b)}$$

9. Carbonato de sódio: precipitado branco, formado por uma mistura de carbonato de chumbo e hidróxido de chumbo:

$$2Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + PbCO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

Na ebulição, não ocorre modificação visível [diferença dos íons mercúrio (I) e prata (I)]. O precipitado dissolve-se em ácido nítrico diluído e, até mesmo, em ácido acético, com liberação de gás CO_2:

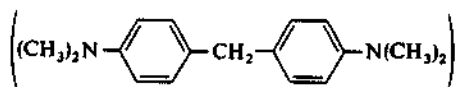
$$Pb(OH)_2\downarrow + PbCO_3\downarrow + 4H^+ \rightarrow 2Pb^{2+} + 3H_2O + CO_2\uparrow$$

10. Hidrogenofosfato dissódico: precipitado branco de fosfato de chumbo:

$$3Pb^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightleftarrows Pb_3(PO_4)_2\downarrow + 2H^+$$

A reação é reversível; os ácidos fortes (ácido nítrico) dissolvem o precipitado. O precipitado também é solúvel em hidróxido de sódio.

11. Cianeto de potássio (VENENO): precipitado branco de cianeto de chumbo:

$$Pb^{2+} + 2CN^- \rightarrow Pb(CN)_2\downarrow$$

o qual é insolúvel em excesso de reagente. Esta reação pode ser utilizada para diferenciar íons chumbo (II) dos íons mercúrio (I) e prata (I), que reagem de modo distinto.

12. Tetrametildiamino-difenilmetano ou "tetrabase", 0,5%:

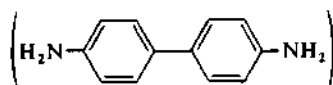
$$\left((CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2\right)$$

Um produto de oxidação azul {Hidrol: $—CH_2 \rightarrow —CH(OH)$} é formado nas seguintes condições:

Coloque 1 ml da solução de teste num tubo de centrífuga de 5 ml, adicione 1 ml de hidróxido de potássio 2M e 0,5-1 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio a 3%. Deixe em repouso por 5 minutos. Separe o precipitado por centrifugação e lave uma vez com água fria. Acrescente 2 ml de reagente, agite e centrifugue. O líquido sobrenadante é de coloração azul.

Os íons bismuto, cério, manganês, tálio, cobalto e níquel dão uma reação semelhante: o ferro e grandes quantidades de cobre interferem.

Concentração limite: 1 em 10 000.

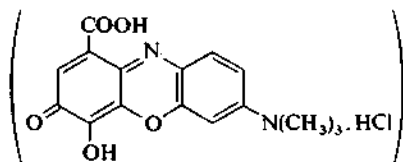
13. Benzidina, 0,05% (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO):

$$\left(H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2\right)$$

a denominada "benzidina azul" é produzida por oxidação com dióxido de chumbo. Os íons bismuto, cério, manganês, cobalto, níquel, prata e tálio apresentam uma reação semelhante, mas,se o ensaio for realizado num extrato alcalino, isto é, solução de tetrahidroxiplumbato (II), somente o tálio interfere. A oxidação é convenientemente conduzida pelo hipobrometo de sódio; o excesso deste último é destruído pela amônia [$2NH_3 + 3OBr^- \rightarrow N_2\uparrow + 3Br^- + 3H_2O$].

Coloque 1 gota da solução de teste sobre o papel de reação à gota e trate sucessivamente com 2 gotas de hidróxido de sódio 3M e 1 gota de água de bromo saturada. Adicione 2 gotas de solução de amônia 1:1; remova o excesso de amônia, agitando o papel sobre uma pequena chama: Adicione 2 gotas do reagente: desenvolve-se uma coloração azul.

Sensibilidade: 1 µg de Pb. *Concentração limite*: 1 em 50 000.

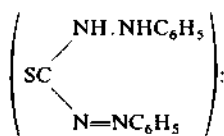
14. Galocianina, 1%: precipitado intensamente violeta de composição desconhecida. O ensaio pode ser aplicado ao precipitado de sulfato de chumbo finamente dividido sobre o papel de filtro.

COOH, N, O, O, OH, $N(CH_3)_3 . HCl$

Coloque 1 gota da solução de teste sobre um papel de reação à gota e, em seguida, 1 gota de piridina aquosa a 1% e 1 gota de reagente galocianina (azul). Remova o excesso do reagente, colocando vários papéis de filtro por baixo do papel de reação à gota e adicionando gotas de solução de piridina à mancha até que o líquido de lavagem se torne incolor após a percolação; retire os papéis de filtro após cada adição de piridina. Produz-se uma mancha intensamente violeta.

Sensibilidade: 1-6 µg de Pb. *Concentração limite*: 1 em 50 000.

Na presença de prata, bismuto, cádmio ou cobre, proceda da seguinte maneira: transfira 1 gota da solução de teste para o papel de reação à gota e adicione 1 gota de ácido sulfúrico M para fixar o chumbo como sulfato de chumbo. Remova os sulfatos solúveis dos outros metais por lavagem com aproximadamente 3 gotas de ácido sulfúrico M e, a seguir, com um pouco de etanol a 96%. Seque o papel em banho-maria e, então, aplique o teste acima mencionado.

15. Difeniltiocarbazona ou ditizona, 0,005%:

$$\left(SC\begin{matrix} NH.NHC_6H_5 \\ N{=}NC_6H_5 \end{matrix}\right):$$

que se constitui em um sal complexo vermelho-tijolo, em solução neutra, amoniacal, alcalina ou alcalicianídrica.

Coloque 1 ml da solução neutra ou ligeiramente alcalina num microtubo de ensaio, introduza alguns cristais pequenos de cianeto de potássio e, então, 2 gotas do reagente. Agite por 30 segundos. A coloração verde do reagente torna-se vermelha.

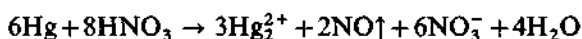
Sensibilidade: 0,1 μg de Pb (em solução neutra). *Concentração limite*: 1 em 1 250 000.

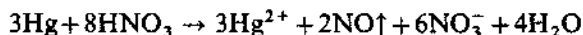
Os metais pesados (prata, mercúrio, cobre, cádmio, antimônio, níquel e zinco etc.) interferem, mas este efeito pode ser eliminado, conduzindo a reação na presença de um excesso de cianeto alcalino; também o excesso de hidróxido alcalino é necessário para o zinco. Esta reação é extremamente sensível, porém não é muito seletiva.

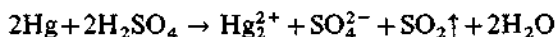
O reagente é preparado dissolvendo 2-5 mg de ditizona em 100 ml de tetracloreto de carbono ou clorofórmio. Não se conserva bem.

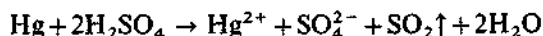
16. Ensaios por via seca. a) Ensaios do maçarico de sopro: quando um sal de chumbo é aquecido na presença de um carbonato alcalino sobre carvão vegetal, obtém-se uma pérola maleável de chumbo (que é mole e marcará o papel) circundada por uma incrustação amarela de monóxido de chumbo. b) Ensaios da chama: azul-pálida (não conclusivo).

III.5 MERCÚRIO, Hg (A_r = 200,59) — MERCÚRIO (I). O mercúrio é um metal branco prateado, líquido nas temperaturas normais e apresenta um peso específico de 13,534 g ml^{-1} a 25°C. Não é atacado pelo ácido clorídrico ou pelo ácido sulfúrico 2M, mas reage prontamente com o ácido nítrico. A frio e em concentração média de ácido nítrico (8M), com um excesso de mercúrio, produz íons mercúrio (I)

$$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2^{2+} + 2NO\uparrow + 6NO_3^- + 4H_2O$$

com um excesso de ácido nítrico concentrado a quente, formam-se íons mercúrio (II):

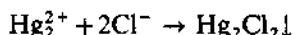
$$3Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg^{2+} + 2NO\uparrow + 6NO_3^- + 4H_2O$$

A quente, o ácido sulfúrico concentrado também dissolve o mercúrio. Se tivermos mercúrio em excesso, obteremos íons mercúrio (I)

$$2Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow Hg_2^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

enquanto que, se o excesso for de ácido, teremos íons mercúrio (II):

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow Hg^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Os dois íons, mercúrio (I) e mercúrio (II), apresentam comportamento completamente diverso em relação aos reagentes usados em análise qualitativa, sendo, portanto, classificados em dois grupos analíticos distintos. Os íons mercúrio (I) pertencem ao primeiro grupo de catíons, portanto, suas reações serão tratadas agora. Os íons mercúrio (II), por sua vez, estão classificados no segundo grupo de catíons; suas reações serão consideradas posteriormente, em conjunto com os outros membros de seu grupo.

Reações dos íons mercúrio (I). Emprega-se para o estudo destas reações o nitrato de mercúrio (I) 0,05M.

1. *Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis)*: precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) calomelano:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos.

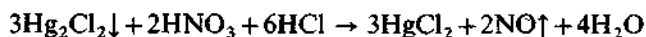
Uma solução de amônia converte o precipitado numa mistura de amidocloreto de mercúrio (II) e mercúrio metálico, formando dois precipitados insolúveis:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg\downarrow + Hg(NH_2)Cl\downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

A reação envolve uma desproporcionação. O mercúrio (I) é parcialmente convertido em mercúrio (II) e, em parte, em mercúrio metálico. Tal reação pode ser utilizada para diferenciar os íons mercúrio (I) dos íons chumbo (II) e prata (I).

O amidocloreto de mercúrio (II) é um precipitado branco, mas o mercúrio finamente dividido torna-o preto brilhante. O nome calomelano, oriundo do grego (καονμελασ = preto bonito), refere-se a esta característica do precipitado originalmente branco de cloreto de mercúrio (I).

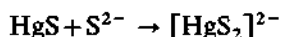
O cloreto de mercúrio (I) dissolve-se em água-régia, formando o cloreto de mercúrio (II) solúvel, porém não dissociado:

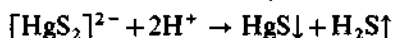
$$3Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. *Sulfeto de hidrogênio em meio neutro ou ácido fraco:* precipitado preto constituído por uma mistura de sulfeto de mercúrio (II) e mercúrio metálico.

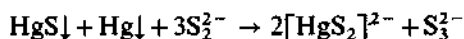
$$Hg_2^{2+} + H_2S \rightarrow Hg\downarrow + HgS\downarrow + 2H^+$$

Devido ao produto de solubilidade extremamente baixo do sulfeto de mercúrio (II), essa reação é muito sensível.

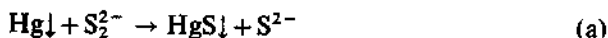
O sulfeto de sódio (incolor) dissolve o sulfeto de mercúrio (II), mas deixa o mercúrio metálico, formando o complexo dissulfomercurato (II):

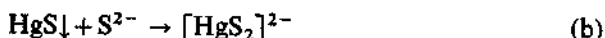
$$HgS + S^{2-} \rightarrow [HgS_2]^{2-}$$

Após remover o mercúrio metálico por filtração, pode-se reprecipitar o sulfeto de mercúrio (II), preto, por acidificação com ácido mineral diluído:

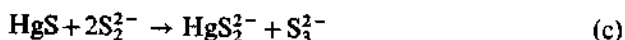
$$[HgS_2]^{2-} + 2H^+ \rightarrow HgS\downarrow + H_2S\uparrow$$

O dissulfeto de sódio (amarelo) dissolve o mercúrio e o sulfeto de mercúrio (II):

$$HgS\downarrow + Hg\downarrow + 3S_2^{2-} \rightarrow 2[HgS_2]^{2-} + S_3^{2-}$$

Esta reação algo complicada pode ser mais facilmente compreendida, dividindo-a nos seguintes estágios:

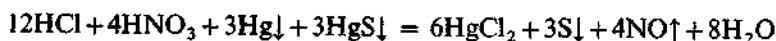
A princípio, o mercúrio é oxidado pelo dissulfeto, produzindo sulfeto de mercúrio (II) e os íons (mono) sulfeto:

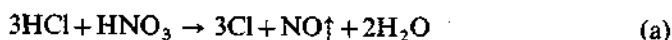
$$Hg\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow HgS\downarrow + S^{2-} \qquad (a)$$

O sulfeto de mercúrio (II) dissolve-se, então, no (mono) sulfeto, formado na reação anterior:

$$HgS\downarrow + S^{2-} \rightarrow [HgS_2]^{2-} \qquad (b)$$

O sulfeto de mercúrio (II), originalmente presente no precipitado, reage com os íons dissulfeto, formando íons dissulfomercurato (II) e trissulfetos:

$$HgS + 2S_2^{2-} \rightarrow HgS_2^{2-} + S_3^{2-} \qquad (c)$$

Reunindo as equações (a), (b) e (c), obteremos a reação original.

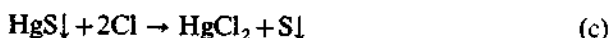
A água-régia dissolve o precipitado, produzindo cloreto de mercúrio (II), não dissociado, e enxofre:

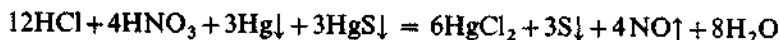
$$12HCl + 4HNO_3 + 3Hg\downarrow + 3HgS\downarrow = 6HgCl_2 + 3S\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Esta reação pode ser compreendida como o somatório dos seguintes estágios: ao se preparar água-régia, formam-se átomos de cloro:

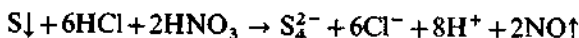
$$3HCl + HNO_3 \rightarrow 3Cl + NO\uparrow + 2H_2O \qquad (a)$$

Estes reagem parcialmente com o mercúrio, formando o cloreto de mercúrio (II):

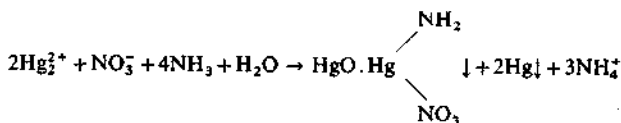
$$Hg\downarrow + 2Cl \rightarrow HgCl_2 \qquad (b)$$

O cloro também reage com o sulfeto de mercúrio (II):

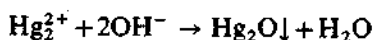
$$HgS\downarrow + 2Cl \rightarrow HgCl_2 + S\downarrow \qquad (c)$$

Agrupando 4(a) + 3(b) + 3(c), temos a equação:

$$12HCl + 4HNO_3 + 3Hg\downarrow + 3HgS\downarrow = 6HgCl_2 + 3S\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Quando aquecido com água-régia, o enxofre é oxidado a ácido sulfúrico, e a solução torna-se clara:

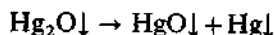
$$S\downarrow + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow S_4^{2-} + 6Cl^- + 8H^+ + 2NO\uparrow$$

3. *Solução de amônia:* precipitado preto que é uma mistura de mercúrio metálico e amidonitrato básico de mercúrio (II), que é ele mesmo um precipitado branco.

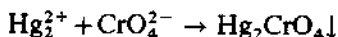
$$2Hg_2^{2+} + NO_3^- + 4NH_3 + H_2O \rightarrow HgO.Hg\begin{matrix} NH_2 \\ NO_3 \end{matrix}\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4^+$$

Essa reação pode ser utilizada para diferenciar os íons mercúrio (I) e mercúrio (II).

4. *Hidróxido de sódio*: precipitado preto de óxido de mercúrio (I):

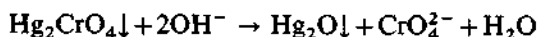
$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O\downarrow + H_2O$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente, porém facilmente solúvel em ácido nítrico diluído.

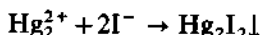
Por ebulição, a coloração do precipitado passa a cinza devido à desproporcionação na formação do óxido de mercúrio (II) e do mercúrio metálico:

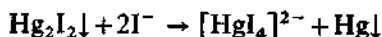
$$Hg_2O\downarrow \rightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow$$

5. *Cromato de potássio em solução quente:* precipitado cristalino vermelho de cromato de mercúrio (I).

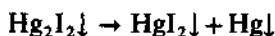
$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow$$

Se o ensaio for conduzido a frio, forma-se um precipitado marrom amorfo de composição indefinida. Por aquecimento, o precipitado transforma-se em cromato de mercúrio (I) vermelho cristalino.

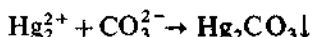
O hidróxido de sódio converte o precipitado em óxido de mercúrio (I) preto.

$$Hg_2CrO_4\downarrow + 2OH^- \rightarrow Hg_2O\downarrow + CrO_4^{2-} + H_2O$$

6. *Iodeto de potássio, adicionado vagarosamente a frio:* precipitado verde de iodeto de mercúrio (I):

$$Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow Hg_2I_2\downarrow$$

Em excesso de reagente, ocorre uma reação desproporcionada, formando íons solúveis de tetraiodomercurato (II) e um precipitado preto, finamente dividido, de mercúrio:

$$Hg_2I_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + Hg\downarrow$$

Fervendo o precipitado de iodeto de mercúrio (I) com água, a desproporcionação ocorre novamente, formando uma mistura de precipitado de iodeto de mercúrio (II) e de mercúrio preto, finamente distribuído:

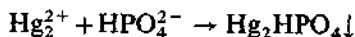
$$Hg_2I_2\downarrow \rightarrow HgI_2\downarrow + Hg\downarrow$$

7. *Carbonato de sódio a frio:* precipitado amarelo de carbonato de mercúrio (I):

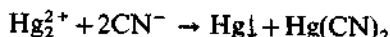
$$Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow Hg_2CO_3\downarrow$$

O precipitado torna-se vagarosamente cinza-escuro, pela formação de óxido de mercúrio (II) e mercúrio:

$$Hg_2CO_3\downarrow \rightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + CO_2\uparrow$$

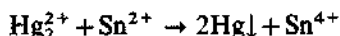
A decomposição poae ser acelerada pelo aquecimento da mistura.

8. *Hidrogenofosfato dissódico:* precipitado branco de hidrogenofosfato de mercúrio (I).

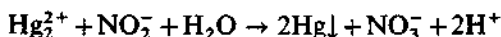
$$Hg_2^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow Hg_2HPO_4\downarrow$$

9. *Cianeto de potássio* (VENENO): produz uma solução de cianeto de mercúrio (II) e precipitado de mercúrio:

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- \rightarrow Hg\downarrow + Hg(CN)_2$$

O cianeto de mercúrio (II), embora solúvel, é praticamente não dissociado.

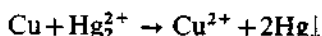
10. Cloreto de estanho (II): reduz os íons mercúrio (I) a mercúrio metálico, apresentando-se sob a forma de um precipitado preto acinzentado.

$$Hg_2^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+}$$

Os íons mercúrio (II) reagem de modo semelhante.

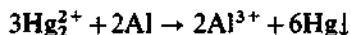
11. Nitrito de potássio: reduz, a frio, os íons mercúrio (I) a mercúrio metálico, formando um precipitado preto acinzentado.

$$Hg_2^{2+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Hg\downarrow + NO_3^- + 2H^+$$

Os íons mercúrio (II) não reagem em condições semelhantes. A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste, ligeiramente ácida, sobre o papel de reação à gota e adicione 1 gota da solução de nitrito de potássio a 50%. Uma mancha preta (ou cinza-escura) é formada. O teste é altamente seletivo. Os íons coloridos produzem uma coloração marrom que pode ser removida por lavagem, permanecendo a mancha preta.

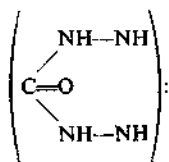
12. Lâmina de cobre brilhante ou moeda de cobre: se colocarmos uma gota de nitrato de mercúrio (I) numa superfície brilhante de cobre, forma-se um depósito de mercúrio metálico:

$$Cu + Hg_2^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Hg\downarrow$$

Enxaguando, secando e polindo a superfície com um pano seco, obtém-se uma mancha prateada brilhante. Aquecendo a mancha num bico de Bunsen, o mercúrio evapora e reaparece a superfície avermelhada do cobre. As soluções de mercúrio (II) reagem da mesma forma.

13. Lâmina de alumínio: se uma gota de nitrato de mercúrio (I) é colocada numa superfície limpa de alumínio, forma-se um amálgama de alumínio e os íons alumínio passam para a solução:

$$3Hg_2^{2+} + 2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6Hg\downarrow$$

O alumínio que é dissolvido no amálgama é rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar, formando-se um precipitado volumoso de hidróxido de alumínio. O mercúrio remanescente mescla-se com uma quantidade adicional de alumínio, que é novamente oxidado; dessa forma, o alumínio pode sofrer uma apreciável corrosão.

14. Difenilcarbazida (1% em álcool):

$$\left(C{=}O \begin{matrix} \diagup NH{-}NH \\ \diagdown NH{-}NH \end{matrix} \right):$$

forma com os íons mercúrio (I) e mercúrio (II) um composto de coloração violeta, de composição ainda não bem definida. Na presença de ácido nítrico (0,2M), o teste é seletivo para mercúrio. Nestas condições, a sensibilidade é 1 μg de Hg_2^{2+} ou Hg^{2+} com uma concentração limite de 1 em 5 × 10^4.

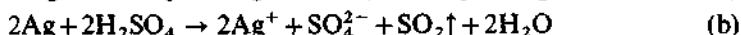
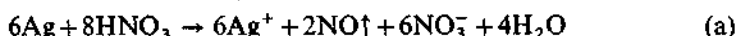
Ensaios à gota: umedeça uma tira de papel de filtro com o reagente recém-preparado. Adicione 1 gota de ácido nítrico (0,4M) e sobre esta 1 gota da solução de teste. Na presença de mercúrio aparece uma coloração violeta. O ensaio é muito sensível, se deixarmos o papel de filtro secar a uma temperatura ambiente.

15. Ensaios por via seca: todos os compostos de mercúrio, quando aquecidos com um grande excesso de carbonato de sódio anidro (7 a 8 vezes seu volume), num pequeno tubo de ensaio seco, produzem um espelho cinza, na parte superior do tubo, formado por pequenas gotículas de mercúrio. Os glóbulos aglutinam-se, quando são atritados com um bastão de vidro.

Obs.: o vapor de mercúrio é extremamente tóxico, não devendo, portanto, ser usado mais de 0,1 g da substância no teste.

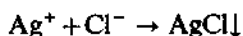
III.6 PRATA, Ag (A_r = 107,868). A prata é um metal branco, maleável e dúctil. Apresenta um elevado peso específico (10,5 g ml^{-1}) e funde a 960,5°C. É insolúvel em ácido clorídrico, sulfúrico diluído (M) e nítrico diluído (2M). Dissolve-se em ácidos mais concentrados, tais como: ácido nítrico (8M) (a) ou em ácido sulfúrico concentrado a quente (b):

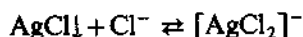
$$6Ag + 8HNO_3 \rightarrow 6Ag^+ + 2NO\uparrow + 6NO_3^- + 4H_2O \qquad (a)$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O \qquad (b)$$

A prata em solução forma íons monovalentes incolores. Os compostos de prata (II) não são estáveis, mas desempenham uma função importante nos processos de óxido-redução catalisados pela prata. O nitrato de prata é facilmente solúvel em água, e o acetato, nitrito e sulfato de prata são menos solúveis, enquanto todos os outros compostos de prata são insolúveis. Os complexos de prata, não obstante, são solúveis. Os halogenetos de prata são sensíveis à luz, sendo esta característica amplamente utilizada em fotografia.

Reações dos íons prata (I). Deve-se utilizar uma solução 0,1M de nitrato de prata para estas reações.

1. Ácido clorídrico diluído (ou cloretos solúveis): precipitado branco de cloreto de prata.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

A precipitação não ocorre com ácido clorídrico concentrado. Decantando-se o líquido sobre o precipitado, ele se dissolve em ácido clorídrico concentrado, formando o complexo dicloroargentato:

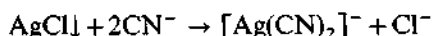
$$AgCl\downarrow + Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$$

Por diluição com água, o equilíbrio desloca-se para a esquerda, reaparecendo o precipitado.

A solução de amônia diluída dissolve o precipitado, formando o complexo diaminoargentato:

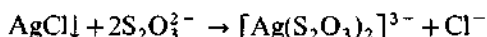
$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

O ácido nítrico diluído ou ácido clorídrico neutraliza o excesso de amônia, e o precipitado reaparece porque o equilíbrio é deslocado para a esquerda.

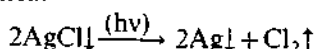
O cianeto de potássio (VENENO) dissolve o precipitado com formação de complexo dicianoargentato:

$$AgCl\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + Cl^-$$

O método mais seguro para o estudo dessa reação é o seguinte: separe a fase líquida do precipitado por decantação e lave-o duas a três vezes com água, usando o mesmo processo de separação. Em seguida aplique o reagente.

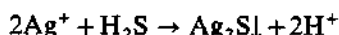
O tiossulfato de sódio dissolve o precipitado, com formação do complexo ditiossulfatoargentato:

$$AgCl\downarrow + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

A reação ocorre na fixação de negativos fotográficos ou positivos, após a revelação.

A luz do sol, ou a irradiação ultravioleta, decompõe o precipitado de cloreto de prata, que adquire uma coloração acinzentada ou preta, devido à formação de prata metálica:

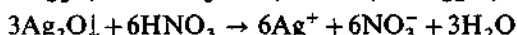
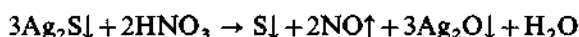
$$2AgCl\downarrow \xrightarrow{(h\nu)} 2Ag\downarrow + Cl_2\uparrow$$

A reação é lenta e seu mecanismo efetivo é muito complicado. Outros halogenetos de prata apresentam comportamento semelhante. A fotografia baseia-se nessas reações. Na câmera, esses processos são apenas iniciados, sendo que, para completar a reação, o material fotográfico deve ser "revelado". Partículas de prata, acinzentadas ou pretas, aparecem nos locais irradiados pela luz; assim se obtém uma imagem "negativa" do objeto. O excesso de halogeneto de prata deve ser removido (para tornar o negativo revelado insensível à luz) por fixação.

2. Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada) em meio neutro ou acidulado: precipitado preto de sulfeto de prata.

$$2Ag^+ + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2H^+$$

O ácido nítrico concentrado a quente decompõe o sulfeto de prata, permanecendo o enxofre em forma de precipitado branco:

$$3Ag_2S\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow S\downarrow + 2NO\uparrow + 6Ag^+ + 6NO_3^- + 4H_2O$$

A reação pode ser melhor compreendida, quando desmembrada em dois estágios:

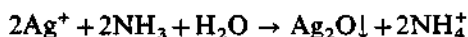
$$3Ag_2S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow S\downarrow + 2NO\uparrow + 3Ag_2O\downarrow + H_2O$$
$$3Ag_2O\downarrow + 6HNO_3 \rightarrow 6Ag^+ + 6NO_3^- + 3H_2O$$

Se a mistura for aquecida com ácido nítrico concentrado por um tempo apreciável, o enxofre será oxidado a sulfato e o precipitado se dissolve:

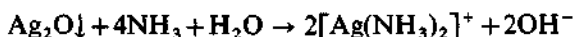
$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2NO\uparrow + 2H^+$$

O precipitado é insolúvel em sulfeto de amônio, polissulfeto de amônio, amônia, cianeto de potássio ou tiossulfato de sódio. O sulfeto de prata pode

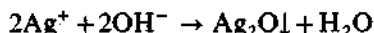
ser precipitado de soluções contendo complexos diamino-, dicianato- ou ditiossulfatoargentato por meio de gás sulfídrico.

3. *Solução de amônia:* precipitado marrom de óxido de prata.

$$2Ag^+ + 2NH_3 + H_2O \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NH_4^+$$

A reação atinge um equilíbrio e, portanto, a precipitação é incompleta em qualquer estágio. (Se o nitrato de amônio estiver presente na solução original ou se a solução estiver fortemente ácida, não ocorrerá precipitação.) O precipitado dissolve-se em excesso de reagente, formando íons complexos diaminoargentato:

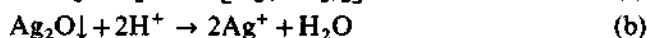
$$Ag_2O\downarrow + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

A solução deverá ser jogada fora rapidamente, porque, quando guardada, forma-se um precipitado de nitrato de prata Ag_3N, que explode facilmente, mesmo estando molhado.

4. *Hidróxido de sódio:* precipitado marrom de óxido de prata:

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Uma suspensão bem lavada do precipitado apresenta uma reação ligeiramente alcalina, devido ao equilíbrio da hidrólise:

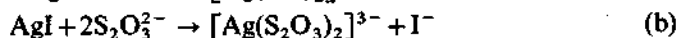
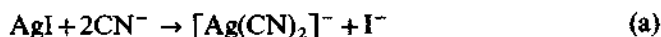
$$Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2Ag(OH)_2\downarrow \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-$$

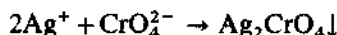
O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. O precipitado dissolve-se em solução de amônia (a) e em ácido nítrico (b):

$$Ag_2O\downarrow + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- \quad (a)$$
$$Ag_2O\downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2O \quad (b)$$

5. *Iodeto de potássio:* precipitado amarelo de iodeto de prata:

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em amônia diluída ou concentrada, mas dissolve-se rapidamente em cianeto de potássio (VENENO) (a) e em tiossulfato de sódio (b):

$$AgI + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + I^- \quad (a)$$
$$AgI + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^- \quad (b)$$

6. *Cromato de potássio em solução neutra:* precipitado vermelho de cromato de prata:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Ensaio de toque: coloque 1 gota da solução de teste num vidro de relógio ou sobre uma placa de toque, adicione 1 gota da solução de carbonato de amônio e agite (isso torna qualquer íon mercúrio (I) ou chumbo não-reativos, pela sua precipitação sob a forma de carbonatos altamente

insolúveis). Remova 1 gota do líquido límpido e coloque-a no papel de reação à gota com 1 gota do reagente cromato de potássio. Obtém-se um anel vermelho de cromato de prata.

A reação pode ser conduzida microscopicamente, adicionando-se um cristal de cromato de potássio à solução de teste. Observa-se nitidamente a formação de cristais vermelhos de cromato de prata, em forma de agulha.

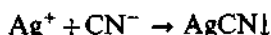
O precipitado é solúvel em ácido nítrico diluído (a) e em solução de amônia (b):

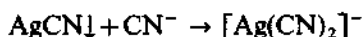
$$2Ag_2CrO_4\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (a)$$

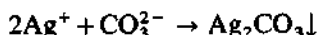
$$Ag_2CrO_4\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CrO_4^{2-} \qquad (b)$$

A solução acidificada torna-se laranja pela formação de íons dicromato na reação (a).

7. *Cianeto de potássio* (VENENO): quando adicionado gota a gota a uma solução de nitrato de prata, produz um precipitado branco de cianeto de prata:

$$Ag^+ + CN^- \rightarrow AgCN\downarrow$$

Quando o cianeto de potássio é adicionado em excesso, o precipitado dissolve-se devido à formação de íons dicianoargentato:

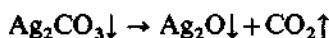
$$AgCN\downarrow + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

8. *Carbonato de sódio:* precipitado branco amarelado de carbonato de prata:

$$2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$$

Por aquecimento, o precipitado decompõe-se com formação de um precipitado marrom de óxido de prata:

$$Ag_2CO_3\downarrow \rightarrow Ag_2O\downarrow + CO_2\uparrow$$

O ácido nítrico (a) e a solução de amônia (b) dissolvem o precipitado:

$$Ag_2CO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (a)$$

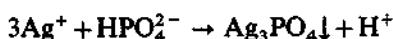
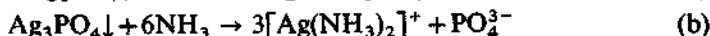
$$Ag_2CO_3\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CO_3^{2-} \qquad (b)$$

O gás carbônico é liberado na reação (a).

9. *Hidrogenofosfato dissódico em solução neutra:* precipitado amarelo de fosfato de prata:

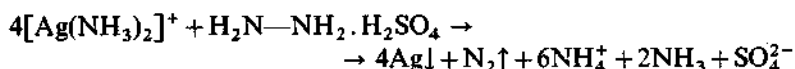
$$3Ag^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H^+$$

O ácido nítrico (a) e a solução de amônia (b) dissolvem o precipitado:

$$Ag_3PO_4\downarrow + 3H^+ \rightarrow 3Ag^+ + H_3PO_4 \qquad (a)$$

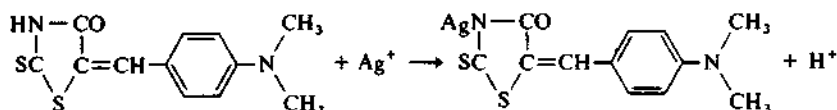
$$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-} \qquad (b)$$

O ácido fosfórico, formado na reação (a), é medianamente forte e só se torna fracamente dissociado na presença de um excesso de ácido nítrico.

10. Sulfato de hidrazina (saturado): quando adicionado a uma solução de íons diaminoargentato, forma a prata metálica finamente dividida e libera nitrogênio gasoso:

$$4[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2N{-}NH_2.H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Ag\downarrow + N_2\uparrow + 6NH_4^+ + 2NH_3 + SO_4^{2-}$$

Se o recipiente no qual a reação for processada estiver limpo, a prata adere às paredes de vidro, formando um espelho atraente.

Procedimento: encha dois terços de um tubo de ensaio com ácido cromossulfúrico (concentrado) e deixe em repouso por uma noite. No dia seguinte, esvazie o tubo de ensaio, enxágüe cuidadosamente com água fria corrente e, logo após, com água destilada. Coloque 2 ml de nitrato de prata (0,1M) e 2 ml de água destilada nesse tubo de ensaio. Adicione, então, amônia diluída (2M), gota a gota, agitando vigorosamente a solução até a eliminação dos últimos vestígios do precipitado de óxido de prata. Adicione, neste momento, 2 ml de solução saturada de sulfato de hidrazina e agite vigorosamente a mistura. Em poucos segundos, forma-se o espelho de prata. A solução deve ser eliminada após o ensaio (cf. reação 3). O espelho de prata pode ser removido mais facilmente pela dissolução em ácido nítrico (8M).

11. p-Dimetilaminobenzilideno-rodanina (em resumo: reagente rodanina, solução a 0,3% em acetona): precipitado violeta avermelhado em soluções levemente ácidas:

$$\text{HN—CO / SC C=CH—}C_6H_4\text{—N}(CH_3)_2 \text{ (anel S)} + Ag^+ \rightarrow \text{AgN—CO / SC C=CH—}C_6H_4\text{—N}(CH_3)_2 \text{ (anel S)} + H^+$$

Os sais de mercúrio, cobre, ouro, platina e paládio formam compostos semelhantes, ocasionando, portanto, interferência.

Ensaio de toque: a 1 gota da solução de teste adicione 1 gota de ácido nítrico (2M) e 1 gota do reagente. Se estiverem presentes íons prata, forma-se um precipitado ou mancha violeta avermelhada. O ensaio pode ser conduzido, alternativamente, numa placa de toque ou num tubo de ensaio semimicro; neste último caso, o excesso de reagente é extraído com éter dietílico ou álcool amílico, quando partículas violetas do complexo de prata tornam-se visíveis sob a camada amarela do solvente.

Na presença de mercúrio, ouro, platina ou paládio, adicione inicialmente uma gota de cianeto de potássio (10%, EXTREMAMENTE VENENOSO) à solução de teste e, a seguir, utilize o método descrito acima.

Para detectar prata numa mistura de cloreto de chumbo, cloreto de mercúrio (I) e cloreto de prata (grupo I), a mistura é tratada com solução de cianeto de potássio a 10%, precipitando-se cianeto de mercúrio (II), mercúrio e dicianoargentato, $[Ag(CN)_2]^-$: após a filtração (ou centrifugação), trate uma pequena porção do filtrado límpido sobre uma placa de toque com 1 gota do reagente e 2 gotas de ácido nítrico (2M). Forma-se uma coloração vermelha causada pela presença da prata em solução ligeiramente ácida.

12. Ensaio por via seca (ensaio do maçarico de sopro): quando um sal de prata é aquecido com um carbonato alcalino sobre carvão, forma-se uma pérola branca, maleável, sem qualquer incrustação de óxido, facilmente solúvel em ácido nítrico. A solução é imediatamente precipitada pelo ácido clorídrico diluído, porém o ácido sulfúrico bastante diluído não produz o mesmo efeito (diferença do chumbo).

III.7 SEGUNDO GRUPO DE CATÍONS: MERCÚRIO (II), CHUMBO (II), BISMUTO (III), COBRE (II), CÁDMIO (II), ARSÊNIO (III) E (V), ANTIMÔNIO (III) E (V), E ESTANHO (II) E (IV).

Reagente do grupo: sulfeto de hidrogênio (gás ou solução aquosa saturada).

Reação do grupo: precipitados de cores diferentes; sulfeto de mercúrio (II) HgS (preto), sulfeto de chumbo (II) PbS (preto), sulfeto de cobre (II) CuS (preto), sulfeto de cádmio CdS (amarelo), sulfeto de bismuto (III) Bi_2S_3 (marrom), sulfeto de arsênio (III) As_2S_3 (amarelo), sulfeto de arsênio (V) (amarelo), sulfeto de antimônio (III) Sb_2S_3 (laranja), sulfeto de antimônio (V) (laranja), sulfeto de estanho (II) SnS (marrom) e sulfeto de estanho (IV) SnS_2 (amarelo).

Os catíons do segundo grupo são tradicionalmente divididos em dois subgrupos: o subgrupo do cobre e o do arsênio. Esta divisão é baseada na solubilidade dos precipitados de sulfetos em polissulfeto de amônio. Ao passo que os sulfetos do subgrupo do cobre são insolúveis nesse reagente, os do subgrupo do arsênio dissolvem-se com formação de tiossais.

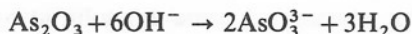
No subgrupo do cobre, temos: mercúrio (II), chumbo (II), bismuto (III), cobre (II) e cádmio (II). Embora grande parte dos íons chumbo (II) seja precipitada pelo ácido clorídrico diluído com os outros íons do grupo I, esta precipitação é bastante incompleta devido à solubilidade relativamente alta do cloreto de chumbo (II). Durante uma análise sistemática, os íons chumbo, por conseguinte, ainda estarão presentes, quando estivermos ocupados com a precipitação do segundo grupo de catíons. As reações dos íons chumbo (II) já foram descritas com as demais do primeiro grupo (Seção **III.4**).

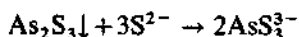
Os cloretos, nitratos e sulfatos dos catíons do subgrupo do cobre são bastante solúveis em água. Os sulfetos, hidróxidos e carbonatos são insolúveis. Alguns catíons do subgrupo do cobre (mercúrio (II), cobre (II) e cádmio (II)), tendem a formar complexos (amônia, íons cianeto etc.).

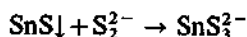
O subgrupo do arsênio inclui os íons arsênio (III), arsênio (V), antimônio (III), antimônio (V), estanho (II) e estanho (IV). Tais íons apresentam caráter anfótero: seus óxidos formam sais, tanto com ácidos como com bases. Dessa forma, o óxido de arsênio (III) pode ser dissolvido em ácido clorídrico (6M), formando catíons arsênio (III):

$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2As^{3+} + 6Cl^- + 3H_2O$$

Ao mesmo tempo, o óxido de arsênio (III) dissolve-se em hidróxido de sódio (2M), formando aníons arsenito:

$$As_2O_3 + 6OH^- \rightarrow 2AsO_3^{3-} + 3H_2O$$

A dissolução dos sulfetos em polissulfeto de amônio representa a formação de tiossais a partir de tioácidos anidros. Assim, a dissolução do sulfeto de arsênio (III) (tioácido anidro) em sulfeto de amônio (tiobase anidro) dá ensejo à formação de íons amônio e íons tioarsenito (tioarsenito de amônio: um tiossal):

$$As_2S_3\downarrow + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_3^{3-}$$

Todos os sulfetos do subgrupo do arsênio dissolvem-se em sulfeto de amônio incolor, exceto o sulfeto de estanho (II); para dissolver este último, torna-se necessário o uso dos polissulfetos de amônio que atuam parcialmente como agente oxidante, com formação de íons tioestanato:

$$SnS\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$

Observe que o estanho é divalente no precipitado de sulfeto de estanho (II) e passa a tetravalente no íon tioestanato.

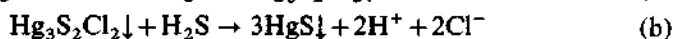
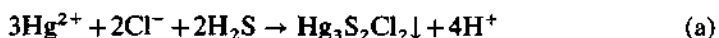
Os íons arsênio (III), antimônio (III) e e estanho (II) podem ser oxidados a arsênio (V), antimônio (V) e estanho (IV), respectivamente. Por outro lado, os últimos três podem ser reduzidos por agentes redutores especiais. Os potenciais de óxido-redução dos sistemas arsênio (V) — arsênio (III) e antimônio (V) — antimônio (III) variam de acordo com o *p*H, portanto, a oxidação ou redução dos íons pertinentes podem ser facilitadas pela escolha do *p*H adequado à reação.

III.8 MERCÚRIO, Hg (A_r = 200,59) — MERCÚRIO (II). As propriedades físico-químicas mais importantes deste metal foram descritas na Seção **III.5.**

Reações dos íons mercúrio (II). As reações dos íons mercúrio (II) podem ser estudadas com uma solução diluída de nitrato de mercúrio (II) (0,05M).

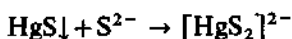
1. Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): na presença de ácido clorídrico diluído, forma-se de início um precipitado branco de clorossulfeto de mercúrio (II) (a), que se decompõe por adição de novas quantidades do sulfeto de hidrogênio, formando-se finalmente um precipitado preto de sulfeto de mercúrio (II) (b):

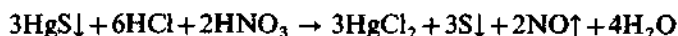
$$3Hg^{2+} + 2Cl^- + 2H_2S \rightarrow Hg_3S_2Cl_2\downarrow + 4H^+ \quad (a)$$

$$Hg_3S_2Cl_2\downarrow + H_2S \rightarrow 3HgS\downarrow + 2H^+ + 2Cl^- \quad (b)$$

O sulfeto de mercúrio (II) é um dos precipitados menos solúveis que se conhece ($K_s = 4 \times 10^{-54}$).

O precipitado é insolúvel em água, ácido nítrico diluído a quente, hidróxidos alcalinos ou sulfeto de amônio incolor.

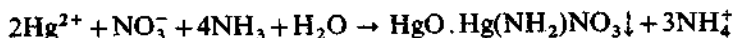
O sulfeto de sódio (2M) dissolve o precipitado com formação dos íons complexos dissulfomercurato (II):

$$HgS\downarrow + S^{2-} \rightarrow [HgS_2]^{2-}$$

Adicionando-se cloreto de amônio à solução, ocorre a reprecipitação do sulfeto de mercúrio (II). A água-régia dissolve o precipitado:

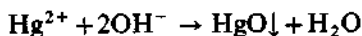
$$3HgS\downarrow + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Praticamente, o cloreto de mercúrio (II) não se dissocia nessas circunstâncias. O enxofre permanece como precipitado branco que, por aquecimento, se dissolve rapidamente, com formação de ácido sulfúrico:

$$2HNO_3 + S\downarrow \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow$$

2. *Solução de amônia:* precipitado branco de composição mista; consiste essencialmente em óxido de mercúrio (II) e amidonitrato de mercúrio (II).

$$2Hg^{2+} + NO_3^- + 4NH_3 + H_2O \rightarrow HgO.Hg(NH_2)NO_3\downarrow + 3NH_4^+$$

O sal, como a maioria dos compostos de mercúrio, sublima a uma pressão atmosférica.

3. *Hidróxido de sódio, quando adicionado em pequenas quantidades:* precipitado vermelho pardacento com composição variada; se a adição for estequiométrica, a cor do precipitado muda para amarela, devido à formação do óxido de mercúrio (II):

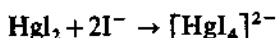
$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$$

O precipitado é insolúvel em excesso de hidróxido de sódio. Os ácidos dissolvem rapidamente o precipitado.

A reação é característica para íons mercúrio (II) e pode ser utilizada para diferenciar o mercúrio (II) do mercúrio (I).

4. *Iodeto de potássio, quando adicionado lentamente à solução:* precipitado vermelho de iodeto de mercúrio (II):

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$$

O precipitado dissolve-se em excesso de reagente, com formação de íons tetraiodomercurato (II) incolor:

$$HgI_2 + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

A solução alcalina de tetraiodomercurato (II) de potássio é utilizada como reagente sensível e seletivo para íons amônio (reagente de Nessler, Seção **III.38**, reação 2).

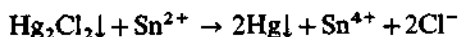
5. *Cianeto de potássio* (VENENO): não provoca qualquer mudança em soluções diluídas (diferença dos outros íons do subgrupo do cobre).

6. *Cloreto de estanho (II), quando adicionado em quantidades moderadas:* precipitado branco acetinado de cloreto de mercúrio (I) (calomelano):

$$2Hg^{2+} + Sn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+}$$

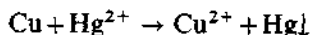
A reação é muito utilizada para remover o excesso de íons estanho (II), empregada na redução preliminar, em titulações de óxido-redução.

Se adicionarmos mais reagente, prosseguirá a redução do cloreto de mercúrio (I), formando-se um precipitado preto de mercúrio:

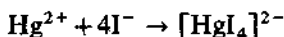
$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Ensaio de toque na presença de anilina: coloque 1 gota da solução de teste num papel de filtro ou numa placa de toque com 1 gota de solução de cloreto de estanho (II) e 1 gota de anilina. Forma-se uma mancha marrom ou preta de mercúrio metálico.

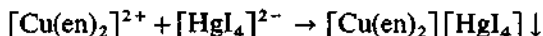
A anilina ajusta o *p*H da solução a um valor adequado, no qual não há interferência do antimônio. O bismuto e o cobre também não interferem; prata, ouro e molibdênio interferem.

7. Lâmina ou moeda de cobre: reduzem os íons mercúrio (II) a metal:

$$Cu + Hg^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Hg\downarrow$$

Sugestões práticas para o ensaio podem ser encontradas na Seção **III.5**, reação 12.

8. Reagente sulfato de diencuprato (II) [1] *na presença de iodeto de potássio:* precipitado azul violáceo escuro em solução neutra ou amoniacal. Inicialmente, formam-se íons tetraiodomercurato (II):

$$Hg^{2+} + 4I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

estes reagem com os íons complexos diencuprato, formando o precipitado diencuprato (II)—tetraiodomercurato (II):

$$[Cu(en)_2]^{2+} + [HgI_4]^{2-} \rightarrow [Cu(en)_2][HgI_4]\downarrow$$

A reação é sensível, porém os íons cádmio, que formam um sal complexo semelhante, interferem.

9. Difenilcarbazida: reage com os íons mercúrio (II), da mesma forma que o faz com o mercúrio (I). Detalhes na Seção **III.5**, reação 14.

10. Ensaio de tiocianato de cobalto (II): adicione à solução de teste um volume igual de reagente (cerca de 10%, recém-preparado) e agite as paredes do recipiente com um bastão de vidro. Forma-se um precipitado azul-escuro, cristalino, de tetratiocianatomercurato (II) de cobalto:

$$Hg^{2+} + Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow Co[Hg(SCN)_4]\downarrow$$

Ensaio à gota: coloque uma gota da solução de teste numa placa de toque, adicione um pequeno cristal de tiocianato de amônio e logo a seguir uma pequena quantidade de acetato de cobalto (II) sólido. Aparece uma coloração azul na presença de íons mercúrio (II).

Sensibilidade: 0,5 μg de Hg^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 10^5.

11. Ensaio por via seca: todos os compostos de mercúrio, independentemente de sua valência, produzem mercúrio metálico, quando aquecidos na presença de um excesso de carbonato de sódio anidro. Para sugestões práticas, veja Seção **III.5**, reação 15.

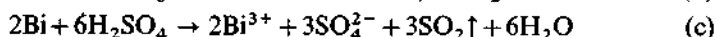
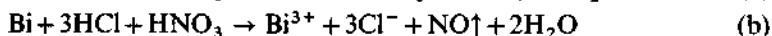
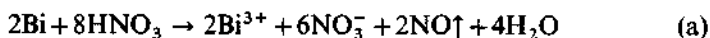
III.9 BISMUTO, Bi (A_r = 208,98). O bismuto é um metal quebradiço, cristalino e de coloração branca avermelhada. Funde a 271,5°C. É insolúvel

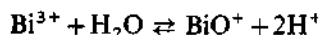
1. "en" é a forma abreviada geralmente adotada para etilenodiamina: $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$.

em ácido clorídrico, devido a seu potencial normal (0,2V), mas se dissolve em ácidos oxidantes, tais como ácido nítrico concentrado (a), água-régia (b) ou ácido sulfúrico concentrado a quente (c):

$$2Bi + 8HNO_3 \rightarrow 2Bi^{3+} + 6NO_3^- + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad (a)$$

$$Bi + 3HCl + HNO_3 \rightarrow Bi^{3+} + 3Cl^- + NO\uparrow + 2H_2O \quad (b)$$

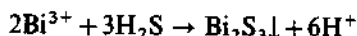
$$2Bi + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Bi^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3SO_2\uparrow + 6H_2O \quad (c)$$

O bismuto forma íons trivalentes e pentavalentes. O mais comum é o trivalente, Bi^{3+} O hidróxido, $Bi(OH)_3$, é uma base fraca; portanto, os sais de bismuto hidrolisam-se rapidamente, de acordo com a seguinte reação:

$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftarrows BiO^+ + 2H^+$$

O íon bismutila, BiO^+, forma sais insolúveis, como o cloreto de bismutila, BiOCl, com a maioria dos íons. Se desejarmos manter o bismuto em solução, devemos acidificar a solução, quando o equilíbrio acima se desloca para a esquerda.

O bismuto pentavalente forma o íon bismutato, BiO_3^-. A maioria de seus sais é insolúvel em água.

Reações dos íons bismuto (III). Estas reações podem ser estudadas com uma solução 0,2M de nitrato de bismuto (III), contendo cerca de 3-4% de ácido nítrico.

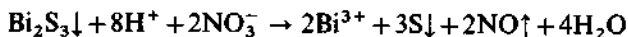
1. *Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada):* precipitado preto de sulfeto de bismuto:

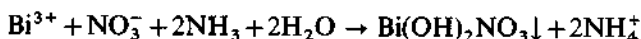
$$2Bi^{3+} + 3H_2S \rightarrow Bi_2S_3\downarrow + 6H^+$$

O precipitado é insolúvel em ácido diluído a frio e em sulfeto de amônio.

O ácido clorídrico concentrado em ebulição dissolve o precipitado, havendo liberação de gás sulfídrico:

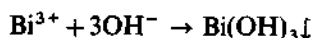
$$Bi_2S_3\downarrow + 6HCl \rightarrow 2Bi^{3+} + 6Cl^- + 3H_2S\uparrow$$

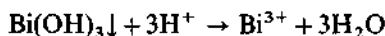
O ácido nítrico diluído a quente dissolve o sulfeto de bismuto, liberando enxofre em forma de um precipitado branco:

$$Bi_2S_3\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2Bi^{3+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. *Solução de amônia:* sal básico, branco, de composição variável. A reação química aproximada é:

$$Bi^{3+} + NO_3^- + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Bi(OH)_2NO_3\downarrow + 2NH_4^+$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente (diferente do cobre ou cádmio).

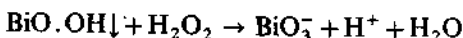
3. *Hidróxido de sódio:* precipitado branco de hidróxido de bismuto (III):

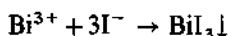
$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow$$

O precipitado mal chega a ser solúvel em excesso de reagente, em solução a frio, 2-3 mg de bismuto dissolvido para cada 100 ml de hidróxido de sódio (2M). O precipitado é solúvel em ácidos:

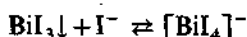
$$Bi(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Bi^{3+} + 3H_2O$$

Por ebulição, o precipitado perde água e torna-se branco amarelado:

$$Bi(OH)_3\downarrow \rightarrow BiO.OH\downarrow + H_2O$$

Ambos os precipitados, o hidratado e o não hidratado, podem ser oxidados por 4-6 gotas de peróxido de hidrogênio concentrado, ocasião em que são formados íons bismutato marrom amarelados:

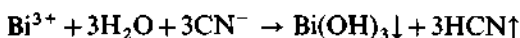
$$BiO.OH\downarrow + H_2O_2 \rightarrow BiO_3^- + H^+ + H_2O$$

4. *Iodeto de potássio, quando adicionado gota a gota:* precipitado preto de iodeto de bismuto (III):

$$Bi^{3+} + 3I^- \rightarrow BiI_3\downarrow$$

O precipitado dissolve-se rapidamente em excesso de reagente, formando íons tetraiodobismutato de coloração laranja:

$$BiI_3\downarrow + I^- \rightleftharpoons [BiI_4]^-$$

Quando diluída com água, essa reação é modificada e reprecipita o iodeto de bismuto preto. Aquecendo o precipitado com água, ele se torna laranja, devido à formação do iodeto de bismutila:

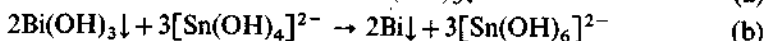
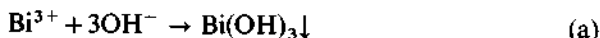
$$BiI_3\downarrow + H_2O \rightarrow BiOI\downarrow + 2H^+ + 2I^-$$

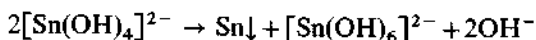
5. *Cianeto de potássio* (VENENO): precipitado branco de hidróxido de bismuto. A reação constitui uma hidrólise:

$$Bi^{3+} + 3H_2O + 3CN^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3HCN\uparrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente (distinto dos íons cádmio).

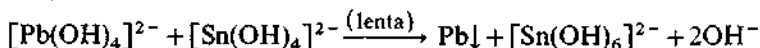
6. *Tetrahidroxiestanato (II) de sódio, (0,125M, recém-preparado):* em solução a frio, reduz os íons bismuto (III) a bismuto metálico, que se separa sob a forma de um precipitado preto. Em primeiro lugar, o hidróxido de sódio existente no reagente reage com íons bismuto (III) (cf. (a) e reação 3); o hidróxido de bismuto (III) formado é então reduzido pelos íons tetrahidroxiestanato (II), produzindo bismuto metálico e íons hexahidroxiestanato (IV) (b):

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow \quad (a)$$

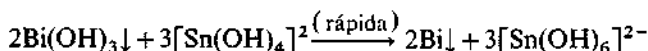
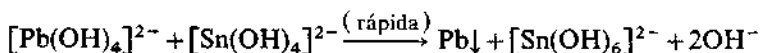
$$2Bi(OH)_3\downarrow + 3[Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow 2Bi\downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-} \quad (b)$$

O reagente deve ser recém-preparado e o ensaio deve ser realizado a frio. O reagente decompõe-se lentamente por desproporcionação, formando-se um precipitado preto de estanho metálico:

$$2[Sn(OH)_4]^{2-} \rightarrow Sn\downarrow + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2OH^-$$

Observe que o estanho é tetravalente no íon hexahidroxiestanato (IV). O aquecimento acelera a decomposição.

Ensaio por reação induzida: na ausência de íons bismuto (III), a reação entre íons tetrahidroxiplumbato (II) (Seção **III.4**, reação 4) e tetrahidroxiestanato (II) é lenta:

$$[Pb(OH)_4]^{2-} + [Sn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{\text{(lenta)}} Pb\downarrow + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2OH^-$$

Usando-se solução diluída (nitrato de chumbo 0,25M e o reagente tetrahidroxiestanato (II) de sódio, 0,125M), não se observa a formação do precipitado preto de chumbo metálico no período de uma hora. Na presença de bismuto, a reação é acelerada; ao mesmo tempo, o bismuto é precipitado:

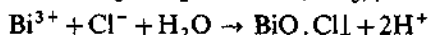
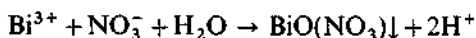
$$[Pb(OH)_4]^{2-} + [Sn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{\text{(rápida)}} Pb\downarrow + [Sn(OH)_6]^{2-} + 2OH^-$$

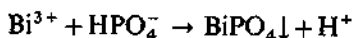
$$2Bi(OH)_3\downarrow + 3[Sn(OH)_4]^{2} \xrightarrow{\text{(rápida)}} 2Bi\downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

Tais reações são denominadas *reações induzidas* (isto é, o bismuto induz a redução de chumbo). Elas devem ser separadas das que envolvem processos catalíticos, porque o indutor se exaure durante a reação (e não é regenerado como no processo catalítico). Reações induzidas são muito comuns entre os processos de óxido-redução.

A prata, o cobre e o mercúrio interferem na reação. O cobre pode ser inibido pela adição de um pouco de cianeto de potássio.

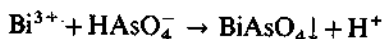
Numa placa de toque, coloque 1 gota de solução de teste, 1 gota de nitrato de chumbo, 1 gota de cianeto de potássio (VENENO) e 2 gotas de reagente tetrahidroxiestanato (II) de sódio recém-preparado. Uma coloração (precipitado) de marrom a preto é característica do bismuto.

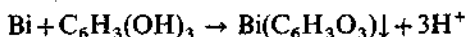
7. *Água:* quando uma solução de um sal de bismuto é colocada num grande volume de água, forma-se um precipitado branco do sal básico correspondente, o qual é solúvel em ácidos minerais diluídos, mas é insolúvel em ácido tartárico (distinção do antimônio) e hidróxidos alcalinos (distinção do estanho):

$$Bi^{3+} + NO_3^- + H_2O \rightarrow BiO(NO_3)\downarrow + 2H^+$$
$$Bi^{3+} + Cl^- + H_2O \rightarrow BiO.Cl\downarrow + 2H^+$$

8. *Hidrogenofosfato dissódico:* precipitado branco, cristalino, de fosfato de bismuto:

$$Bi^{3+} + HPO_4^- \rightarrow BiPO_4\downarrow + H^+$$

o precipitado só é escassamente solúvel em ácidos minerais diluídos (distinção do mercúrio (II), chumbo (II), cobre (II) e cádmio).

O hidrogenoarseniato dissódico reage de modo análogo, produzindo o precipitado branco de arseniato de bismuto:

$$Bi^{3+} + HAsO_4^- \rightarrow BiAsO_4\downarrow + H^+$$

9. *Reagente pirogalol (10%, recém-preparado), quando adicionado em ligeiro excesso a uma solução quente e fracamente ácida de íons bismuto:* precipitado amarelo de pirogalato de bismuto:

$$Bi + C_6H_3(OH)_3 \rightarrow Bi(C_6H_3O_3)\downarrow + 3H^+$$

É preferível neutralizar inicialmente a solução de teste com amônia, utilizando o papel de tornassol como indicador; adicione, então, gotas de ácido nítrico diluído e, por fim, o reagente. O ensaio é muito sensível. O antimônio interfere e deve estar ausente.

10. Reagente cinchonina—iodeto de potássio (1%): coloração ou precipitado vermelho alaranjado em solução ácida diluída.

Ensaio em papel de filtro: umedeça um pedaço de papel para reação à gota com o reagente e coloque sobre ele uma gota da solução de teste ligeiramente ácida. Obtém-se uma mancha vermelha alaranjada.

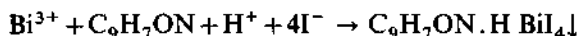
Sensibilidade: 0,15 µg de Bi. *Concentração limite:* 1 em 350 000.
O teste também pode ser conduzido numa placa de toque.

Os sais de chumbo, cobre e mercúrio interferem, porque reagem com o iodeto. Não obstante, o bismuto pode ser detectado na presença dos sais desses metais, porque eles se difundem a velocidades diferentes através dos capilares do papel, fixando-se assim em zonas distintas. Quando uma gota da solução de teste, contendo bismuto, chumbo, cobre e mercúrio, é colocada sobre o papel absorvente impregnado com o reagente, pode-se observar quatro zonas: I) um anel central branco, contendo o mercúrio; II) um anel laranja, devido ao bismuto; III) um anel amarelo de iodeto de chumbo; IV) um anel marrom, proveniente da liberação de iodo na reação com o cobre. A espessura dos anéis é proporcional à concentração relativa dos vários metais.

11. Tiouréia (10%): produz um complexo amarelo intenso com íons bismuto (III) na presença de ácido nítrico diluído. O ensaio pode ser conduzido sobre papel para reação à gota, numa placa de toque ou num microtubo de ensaio.

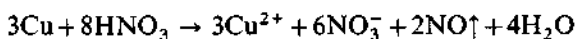
Sensibilidade: 6 µg de Bi^{3+}. *Concentração limite:* 1 em 3×10^4.
Os íons mercúrio (I), prata (I), antimônio (III), ferro (III) e cromato interferem e devem, portanto, ser eliminados.

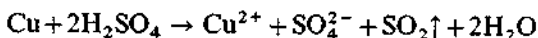
12. 8-Hidroxiquinoleína (5%) e iodeto de potássio (6M) em meio ácido: forma um precipitado vermelho de 8-hidroxiquinoleína-tetraiodobismutato:

$$Bi^{3+} + C_9H_7ON + H^+ + 4I^- \rightarrow C_9H_7ON.H\,BiI_4\downarrow$$

Se outros íons halogenetos estiverem ausentes, a reação é característica para bismuto.

13. Ensaio por via seca (do maçarico de sopro): quando um composto de bismuto é aquecido sobre carvão com carbonato de sódio, numa chama de maçarico de sopro, obtém-se uma pérola quebradiça de metal, circundada por uma incrustação amarela do óxido.

III.10 COBRE, Cu (A_r = 63,54). O cobre é um metal vermelho-pálido, macio, maleável e dúctil. Funde a 1038°C. Devido a seu potencial de elétrodo padrão ser positivo (+ 0,34V para o par Cu/Cu^{2+}), é insolúvel em ácido clorídrico e ácido sulfúrico diluído, embora na presença do oxigênio possa ocorrer alguma solubilização. O ácido nítrico, medianamente concentrado (8M), dissolve rapidamente o cobre:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu^{2+} + 6NO_3^- + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

O ácido sulfúrico concentrado a quente também dissolve o cobre:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

O cobre também se dissolve rapidamente em água-régia:

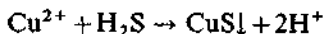
$$3Cu + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3Cu^{2+} + 6Cl^- + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Existem duas séries de compostos de cobre. Os compostos de cobre (I) são derivados do óxido de cobre (I) vermelho, Cu_2O, e contém íons cobre (I), Cu^+. Tais compostos são incolores, a maioria dos sais de cobre (I) é insolúvel em água e seu comportamento geralmente assemelha-se ao dos compostos de prata (I). Eles se oxidam rapidamente a compostos de cobre (II), que são provenientes do óxido de cobre (II) preto, CuO. Os compostos de cobre (II) contêm os íons cobre (II), Cu^{2+}. Os sais de cobre (II) são geralmente azuis, tanto no estado sólido hidratado como em soluções aquosas diluídas. A coloração é, na verdade, característica dos íons tetraquocuprato (II), $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. O limite de visibilidade da coloração do complexo tetraquocuprato (II), isto é, a coloração dos íons cobre (II) em solução aquosa, é de 500 μg numa concentração limite de 1 em 10^4. Os sais anidros de cobre (II), tais como o sulfato de cobre (II) anidro, $CuSO_4$, são brancos ou levemente amarelados. Em soluções aquosas, está sempre presente o complexo tetraquo, e que será denominado neste texto, para maior simplicidade, como íons cobre (II) simples, Cu^{2+}.

Na prática, somente os íons cobre (II) são importantes, portanto, apenas suas reações serão consideradas.

Reações dos íons cobre (II). Estas reações poderão ser estudadas com uma solução 0,25M de sulfato de cobre (II).

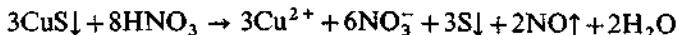
1. Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado preto de sulfeto de cobre (II):

$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$$

$K_s(CuS; 25°) = 10^{-44}$. *Sensibilidade* 1 μg de Cu^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 5×10^6.

A solução deve ser acidificada (em ácido clorídrico M) para permitir a formação de um precipitado cristalino de fácil filtração. Na ausência do ácido ou em solução ligeiramente acidificada, forma-se uma coloração ou precipitado preto pardacento. Por adição de ácido e ebulição, atinge-se a coagulação.

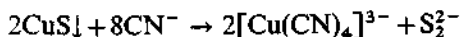
O precipitado é insolúvel em ácido sulfúrico diluído (M) fervente (diferença do cádmio), em hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e em sulfeto de amônio, e só ligeiramente solúvel em polissulfetos.

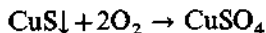
O ácido nítrico concentrado a quente dissolve o sulfeto de cobre (II), liberando o enxofre em forma de um precipitado branco:

$$3CuS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu^{2+} + 6NO_3^- + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Quando fervido por mais tempo, o enxofre é oxidado a ácido sulfúrico e obtém-se uma solução límpida azul:

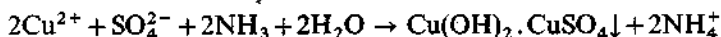
$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} + 2NO\uparrow$$

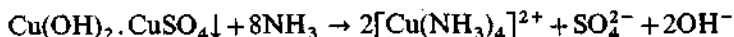
O cianeto de potássio (VENENO) dissolve o precipitado, formando íons tetracianocuprato (I) e dissulfeto incolores:

$$2CuS\downarrow + 8CN^- \rightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + S_2^{2-}$$

Observe que se trata de um processo de óxido-redução (cobre é reduzido e enxofre oxidado), acompanhado da formação de um complexo. Quando exposto ao ar, no estado úmido, o sulfeto de cobre (II) tende a oxidar-se a sulfato de cobre (II):

$$CuS\downarrow + 2O_2 \rightarrow CuSO_4$$

tornando-se, portanto, solúvel. Neste processo, há uma considerável liberação de calor. Um papel de filtro, contendo um precipitado de sulfeto de cobre (II), jamais deve ser jogado em qualquer cesta de lixo que contenha papéis ou outras substâncias inflamáveis, devendo-se, em primeiro lugar, lavá-lo com água corrente.

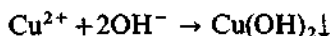
2. *Solução de amônia, quando escassamente adicionada:* precipitado azul de um sal básico (sulfato básico de cobre):

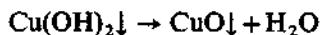
$$2Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 . CuSO_4\downarrow + 2NH_4^+$$

solúvel em excesso de reagente, obtendo-se uma coloração azul intensa, devido à formação de íons complexos tetraminocuprato (II):

$$Cu(OH)_2 . CuSO_4\downarrow + 8NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Se a solução contém sais de amônio (ou se era fortemente ácida e maior quantidade de amônia foi utilizada para sua neutralização), não ocorre a precipitação, mas, de qualquer forma, aparece uma coloração azul.

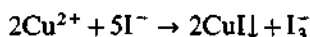
A reação é característica para íons cobre (II) na ausência de níquel.

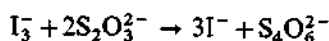
3. *Hidróxido de sódio em solução a frio:* precipitado azul de hidróxido de cobre (II):

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. Quando aquecido, o precipitado converte-se em óxido de cobre (II) preto, por desidratação:

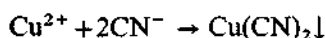
$$Cu(OH)_2\downarrow \rightarrow CuO\downarrow + H_2O$$

Na presença de solução de ácido tartárico ou ácido cítrico, o hidróxido de cobre (II) não é precipitado por soluções de álcalis cáusticos, mas a solução adquire uma forte coloração azul. Se a solução alcalina for tratada com certos agentes redutores, tais como hidroxilamina, hidrazina, glucose e acetaldeído, forma-se um precipitado amarelo de hidróxido de cobre (I) por aquecimento, que se transforma em óxido de cobre (I) vermelho, Cu_2O, por ebulição. A solução alcalina do sal de cobre (II), contendo ácido tartárico, é conhecida como reativo de Fehling; contém o íon complexo $[Cu(COO.CHO)]^{2-}$

4. *Iodeto de potássio:* precipita o iodeto de cobre (I) branco, mas a solução apresenta uma forte coloração marrom, devido à formação de íons triiodeto (iodo):

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI\downarrow + I_3^-$$

Adicionando-se um excesso de tiossulfato de sódio, os íons triiodeto são reduzidos a íons iodeto incolores e a coloração branca do precipitado torna-se visível. A redução com tiossulfato produz íons tetrationato:

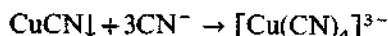
$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$$

As reações são utilizadas na análise quantitativa para a determinação iodométrica do cobre.

5. *Cianeto de potássio* (VENENO): quando adicionado moderadamente, forma, de início, um precipitado amarelo de cianeto de cobre (II)

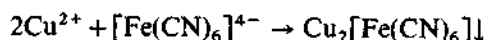
$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2\downarrow$$

que se decompõe rapidamente em cianeto de cobre (I) branco e cianogênio (gás extremamente VENENOSO):

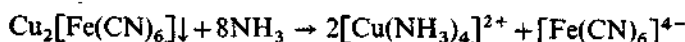
$$2Cu(CN)_2\downarrow \rightarrow 2CuCN\downarrow + (CN)_2\uparrow$$

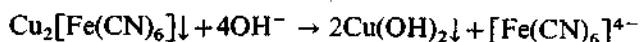
Em excesso de reagente, o precipitado dissolve-se, formando o complexo incolor de tetracianocuprato (I):

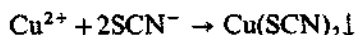
$$CuCN\downarrow + 3CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$$

O complexo é tão estável (isto é, a concentração de íons cobre (I) é tão baixa) que o gás sulfídrico não é capaz de precipitar o sulfeto de cobre (I) desta solução (distinção do cádmio, Seção **III.11**, reações 1 e 5).

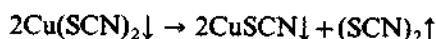
6. *Hexacianoferrato (II) de potássio:* precipitado marrom avermelhado de hexacianoferrato (II) de cobre em meio neutro ou ácido:

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é solúvel em amônia, formando-se íons tetramina de cobre de coloração azul-escura:

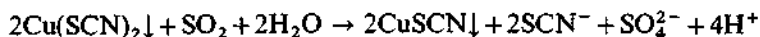
$$Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 8NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

O hidróxido de sódio decompõe o precipitado, formando-se o hidróxido de cobre (II) azul:

$$Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

7. *Tiocianato de potássio:* precipitado preto de tiocianato de cobre (II):

$$Cu^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Cu(SCN)_2\downarrow$$

O precipitado decompõe-se lentamente, dando origem ao tiocianato de cobre (I) e ao tiocianogênio:

$$2Cu(SCN)_2\downarrow \rightarrow 2CuSCN\downarrow + (SCN)_2\uparrow$$

o tiocianogênio decompõe-se rapidamente em solução aquosa.

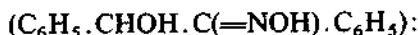
O tiocianato de cobre (II) pode ser imediatamente transformado em tiocianato de cobre (I) pela adição de um agente redutor adequado. Uma solução saturada de dióxido de enxofre é a mais apropriada:

$$2Cu(SCN)_2\downarrow + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSCN\downarrow + 2SCN^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$

8. Ferro: se um prego de ferro ou uma lâmina de canivete limpos forem imersos numa solução de um sal de cobre, obtém-se um depósito vermelho de cobre (Seção **I.42**):

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

e uma quantidade equivalente de ferro se dissolve. O potencial de elétrodo do cobre, mais precisamente o sistema cobre—cobre (II), é mais positivo que o do ferro ou sistema ferro—ferro (II).

9. α-Benzoinoxima ou cupron (5% em álcool):

$$(C_6H_5.CHOH.C({=}NOH).C_6H_5):$$

forma um precipitado verde de benzoinoxima de cobre (II), $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$, insolúvel em amônia diluída. Na presença de sais metálicos que sejam precipitados pela amônia, sua precipitação pode ser evitada pela adição de tartarato de sódio e potássio (10%). O reagente é específico para cobre em solução de tartarato amoniacal. Grandes quantidades de sais de amônio interferem e por isso devem ser removidos por evaporação e aquecimento ao rubro: o resíduo é, então, dissolvido em um pouco de ácido clorídrico diluído.

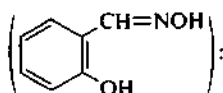
Trate o papel para reação à gota com 1 gota da solução de teste ligeiramente ácida e 1 gota do reagente e, então, mantenha-o sobre vapores de amônia. Obtém-se uma coloração verde.

Sensibilidade: 0,1 μg de Cu. *Concentração limite:* 1 em 5×10^5.

Se outros íons, precipitáveis pela solução de amônia, estiverem presentes, adiciona-se uma gota de solução de sal de Rochelle (10%) sobre o papel, antes de colocar o reagente.

10. Salicilaldoxima (1%):

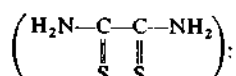
$$\left(C_6H_4(OH)CH{=}NOH\right):$$

CH=NOH
OH

forma um precipitado amarelo esverdeado de salicilaldoxima de cobre, $Cu(C_7H_6O_2N)_2$, em solução de ácido acético, solúvel em ácidos minerais. Somente o paládio e o ouro interferem, dando $Pd(C_7H_6O_2N)_2$ e ouro metálico, respectivamente, em solução de ácido acético; devem, portanto, estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste, previamente neutralizada e depois acidificada com ácido acético, num microtubo de ensaio e adicione 1 gota do reagente. Obtém-se um precipitado, ou opalescência, amarelo esverdeado (de acordo com a quantidade de cobre presente).

Sensibilidade: 0,5 μg de Cu. *Concentração limite:* 1 em 10^5.

11. Ácido rubeânico ou ditiooxamida (0,5):

$$\left(\begin{array}{c} H_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 \end{array}\right);$$

obtém-se um precipitado preto de rubeanato de cobre, $Cu[C(=NH)S]_2$, em solução amoniacal ou ligeiramente ácida. O precipitado forma-se na presença de tartaratos alcalinos, mas não em solução de cianetos alcalinos. Somente os íons níquel e cobalto reagem em condições semelhantes, produzindo precipitados azul e marrom, respectivamente. O cobre, no entanto, pode ser detectado na presença dessés elementos, utilizando-se o método da separação capilar sobre o papel de filtro. O mercúrio (I) deve estar ausente, pois produz uma mancha preta com amônia.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre o papel de reação à gota, exponha-o aos vapores de amônia e adicione 1 gota do reagente. Forma-se uma mancha preta ou preta esverdeada.

Sensibilidade: 0,01 μg de Cu. *Concentração limite:* 1 em 2×10^6. Traços de cobre em água destilada dão resultado positivo; deve, pois, ser realizado paralelamente um teste em branco com a mesma água destilada.

Na presença de níquel, proceda desta forma: impregne o papel de reação à gota com o reagente e adicione 1 gota da solução de teste acidificada com ácido acético (2M). Formam-se duas zonas circulares: a central, um anel verde-oliva ou preto, é devida ao cobre, e o anel externo, azul-violeta, referente ao níquel.

Sensibilidade: 0,05 μg de Cu na presença de 20 000 vezes esta quantidade de níquel. *Concentração limite:* 1 em 10^6.

Na presença de cobalto, o anel central verde ou preto, devido ao cobre, é circundado por um anel amarelo-pardo de rubeanato de cobalto.

Sensibilidade: 0,25 μg de Cu na presença de 20 000 vezes esta quantidade de cobalto. *Concentração limite:* 1 em 2×10^5.

12. Tetratiocianatomercurato (II) de amônio:

$$\{(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]\}:$$

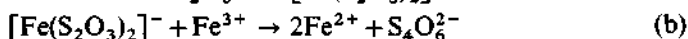
precipitado cristalino, violeta intenso, na presença de íons zinco ou cádmio. O cobalto e o níquel interferem, visto que formam precipitados de cor verde ou azul dos correspondentes tetratiocianatomercuratos (II); a interferência do ferro (III) é evitada, conduzindo a precipitação na presença de fluoretos ou oxalatos alcalinos.

Coloque 1 gota da solução de teste ácida sobre uma placa de toque, adicione 1 gota de uma solução de acetato de zinco a 1% e 1 gota do reagente. Forma-se o precipitado de tetratiocianatomercurato (II) de zinco, de coloração violeta devido à coprecipitação do complexo de cobre, cuja composição aproximada é $Zn[Hg(SCN)_4].Cu[Hg(SCN)_4]$. A adição de íons cobre ao precipitado de tetratiocianatomercurato (II) de zinco, anteriormente formado, não provoca qualquer alteração.

Sensibilidade: 0,1 μg de Cu^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 5×10^5.

13. Ensaio catalítico: sais de ferro (III) reagem com tiossulfato, de acordo com as equações:

$$Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Fe(S_2O_3)_2]^- \quad (a)$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-} \quad (b)$$

A reação (a) é bastante rápida; a reação (b) é lenta, porém se acelera enormemente pela presença de traços de cobre. Se a reação for conduzida na presença de tiocianato, que serve como indicador para a presença de íons ferro (III) e também retarda a reação (b), teremos que a velocidade da reação, que é proporcional ao tempo do descoramento completo, pode ser utilizada para detectar diminutas quantidades de íons cobre (II). O tungstênio e, em menor escala, o selênio causam uma aceleração catalítica semelhante à do cobre; devem, portanto, estar ausentes.

Nas cavidades adjacentes de uma placa de toque, coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota de água destilada. Adicione a cada uma delas 1 gota de tiocianato de ferro (III) 0,05M e 3 gotas de tiossulfato de sódio 0,5M. O descoramento da solução livre de cobre se completa em 1 e meio a 2 minutos: se a solução de teste contiver 1 µg de cobre, o descoramento será instantâneo. Mesmo para quantidades menores de cobre, a diferença de tempo entre os dois ensaios ainda é significativa.

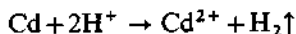
Sensibilidade: 0,2 µg de Cu^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 2×10^6.

14. Ensaios por via seca: a) Ensaio do maçarico de sopro. Quando os compostos de cobre são aquecidos com carbonatos alcalinos sobre carvão, forma-se cobre metálico vermelho e não se observa nenhum óxido.

b) Pérola de bórax. Verde quando aquecida, e azul quando resfriada após o aquecimento em chama oxidante; vermelha em chama redutora, sendo que melhores resultados são obtidos pela adição de traços de estanho.

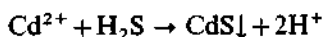
c) Ensaio da chama. Verde, principalmente na presença de halogenetos, por exemplo, umedecendo com ácido clorídrico concentrado antes do aquecimento.

III.11 CÁDMIO, Cd (A_r = 112,40). O cádmio é um metal branco prateado, maleável e dúctil. Funde a 321°C. Dissolve-se lentamente em ácidos diluídos, com liberação de hidrogênio (devido a seu potencial de elétrodo negativo):

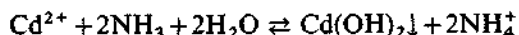
$$Cd + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2\uparrow$$

O cádmio forma íons divalentes, incolores. O cloreto, nitrato e sulfato de cádmio são solúveis em água; o sulfeto é insolúvel e apresenta uma característica coloração amarela.

Reações dos íons cádmio (II). Estas reações podem ser estudadas, com melhor aproveitamento, numa solução 0,25M de sulfato de cádmio.

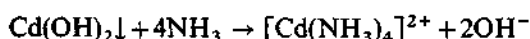
1. Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada): precipitado amarelo de sulfeto de cádmio:

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+$$

A reação é reversível; se a concentração do ácido forte for superior a 0,5M, a precipitação será incompleta. Os ácidos concentrados dissolvem o precipitado por essa razão. O precipitado é insolúvel em cianeto de potássio (VENENO), que distingue os íons cádmio dos íons cobre.

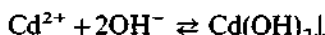
2. *Solução de amônia, quando adicionada gota a gota:* precipitado branco de hidróxido de cádmio (II):

$$Cd^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

O precipitado dissolve-se em ácido, quando o equilíbrio se deslocará para a esquerda.

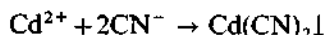
Um excesso de reagente dissolve o precipitado com formação de íons tetraminocadmiato (II):

$$Cd(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

o complexo é incolor.

3. *Hidróxido de sódio:* precipitado branco de hidróxido de cádmio (II):

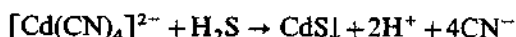
$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cd(OH)_2\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente; sua cor e composição permanecem imutáveis pela ebulição. Os ácidos diluídos dissolvem o precipitado com o equilíbrio se deslocando para a esquerda.

4. *Cianeto de potássio* (VENENO): precipitado branco de cianeto de cádmio, quando adicionado lentamente à solução:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2\downarrow$$

Um excesso de reagente dissolve o precipitado com formação de íons tetracianocadmiato (II):

$$Cd(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

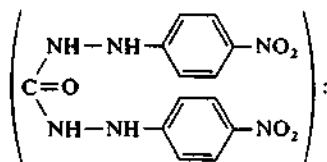
O complexo é incolor e não é estável demais; introduzindo-se gás sulfídrico, precipita o sulfeto de cádmio:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+ + 4CN^-$$

A notável diferença entre as estabilidades dos complexos tetracianato de cobre e de cádmio serve de base para a separação dos íons cobre e cádmio (Seção **I.32**).

5. *Tiocianato de potássio:* não forma precipitado (distinção do cobre).

6. *Iodeto de potássio:* não forma precipitado (distinção do cobre).

7. *Dinitro-p-difenilcarbazida (0,1%):*

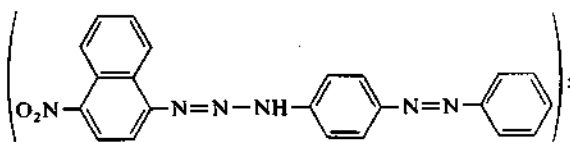
$$\left(\begin{array}{l} NH-NH-C_6H_4-NO_2 \\ C=O \\ NH-NH-C_6H_4-NO_2 \end{array} \right):$$

forma um produto de coloração marrom com hidróxido de cádmio, que se torna azul esverdeado pela adição de formaldeído.

Coloque 1 gota da solução de teste, ácida, neutra ou amoniacal, numa placa de toque e misture com 1 gota de solução 2M de hidróxido de sódio e 1 gota de solução de cianeto de potássio a 10%. Adicione 1 gota do reagente e 2 gotas de uma solução de formaldeído a 40%. Forma-se um precipitado marrom que, muito rapidamente, se torna azul esverdeado. O reagente isolado é vermelho em solução alcalina e apresenta uma coloração violeta com formaldeído, e por isso é recomendável comparar a coloração produzida com um teste em branco com água pura, quando da pesquisa de diminutas quantidades de cádmio.

Sensibilidade: 0,8 μg de Cd. *Concentração limite:* 1 em 60 000.

Na presença de consideráveis quantidades de cobre, deve-se utilizar 3 gotas de cianeto de potássio e de solução de formaldeído; a sensibilidade é 4 μg de Cd na presença de uma quantidade 400 vezes maior que a do cobre.

8. *4-nitronaftaleno-diazoamino-azo-benzeno ou "cadíon 2B" (0,02%):*

O_2N- ⟨naftaleno⟩ $-N=N-NH-$ ⟨benzeno⟩ $-N=N-$ ⟨benzeno⟩ :

o hidróxido de cádmio forma uma laca de coloração vermelha com o reagente, que contrasta com o matiz azul deste último.

Coloque 1 gota do reagente sobre o papel de reação à gota, adicione 1 gota da solução de teste (previamente acidificada com ácido acético 2M, contendo um pouco de tartarato de sódio e potássio) e 1 gota de hidróxido de potássio (2M). Forma-se uma mancha rosa brilhante, rodeada por um círculo azul.

Sensibilidade: 0,025 μg de Cd.

A interferência do cobre, níquel, cobalto, ferro, cromo e magnésio é evitada pela adição de tartarato de sódio e potássio à solução de teste: somente a prata (removida como iodeto de prata por adição de um pouco de solução de iodeto de potássio) e o mercúrio podem ainda interferir. O mercúrio é mais facilmente removido pela adição de tartarato de sódio e potássio e alguns cristais de hidrocloreto de hidroxilamina, seguida de solução de hidróxido de sódio até a alcalinidade; nessas condições, o mercúrio é precipitado como metal. O cloreto de estanho (II) não é adequado para essa redução, porque a maior parte do cádmio é adsorvida pelo mercúrio precipitado.

O reagente é preparado dissolvendo-se 0,02 g de "cadíon 2B" em 100 ml de etanol, ao qual se adiciona 1 ml de hidróxido de potássio 2M. A solução não deve ser aquecida. Ela é destruída por ácido mineral.

9. *Ensaios por via seca:* a) Ensaio do maçarico de sopro. Todos os compostos de cádmio, quando aquecidos com carbonato alcalino sobre carvão, produzem uma incrustação marrom de óxido de cádmio, CdO.

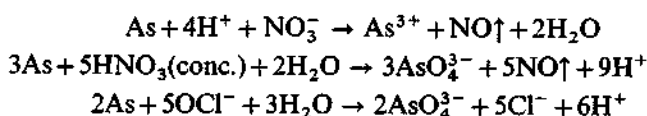
b) Ensaio de ignição. Os sais de cádmio são reduzidos pelo oxalato de sódio a cádmio elementar, que se forma como um espelho metálico circundado por óxido de cádmio marrom. Pelo aquecimento com enxofre, o metal é convertido em sulfeto de cádmio amarelo.

Coloque sal de cádmio misturado com uma quantidade igual de oxalato de sódio num pequeno tubo de ignição e aqueça. Forma-se um espelho metálico de cádmio, marrom nas bordas. Deixe esfriar, adicione um pouco de flor-de-enxofre e aqueça novamente. O espelho metálico converte-se gradualmente em sulfeto de coloração laranja, que se torna amarelo pelo resfriamento. Não confunda este com o sublimado de enxofre amarelo.

III.12 ARSÊNIO, As (A_r = 74,92) — ARSÊNIO (III). O arsênio é um sólido quebradiço, cinza-aço, que apresenta um brilho metálico. Sublima por aquecimento, evidenciando um odor característico de alho; por aquecimento num fluxo de ar, o arsênio queima com chama azul, produzindo vapores de óxido de arsênio (III), As_4O_6. Todos os compostos de arsênio são venenosos. O elemento é insolúvel em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico diluído; dissolve-se rapidamente em ácido nítrico diluído, produzindo íons arsenito, e ácido nítrico concentrado ou em água-régia ou em hipoclorito de sódio, formando arseniatos:

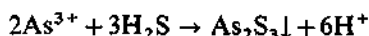
$$As + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow As^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3As + 5HNO_3(conc.) + 2H_2O \rightarrow 3AsO_4^{3-} + 5NO\uparrow + 9H^+$$

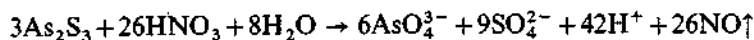
$$2As + 5OCl^- + 3H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 5Cl^- + 6H^+$$

Duas séries de compostos de arsênio são comuns: a do arsênio (III) e a do arsênio (V). Os compostos de arsênio (III) podem ser derivados do trióxido de arsênio anfótero, As_2O_3, que produz sais, tanto com ácidos fortes (por exemplo, cloreto de arsênio (III), $AsCl_3$) como com bases fortes (por exemplo, arsenito de sódio, Na_3AsO_3). Em soluções fortemente ácidas, portanto, o íon arsênio (III), As^{3+}, é estável. Em soluções fortemente básicas, o íon arsenito, AsO_3^{3-}, também é estável. Os compostos de arsênio (V) são derivados do pentóxido de arsênio, As_2O_5. Este é o anidrido do ácido arsênico, H_3AsO_4, que forma sais como o arseniato de sódio, Na_3AsO_4. O arsênio (V), portanto, existe em soluções, predominantemente, como íons arseniato, AsO_4^{3-}

Reações dos íons arsênio (III). Para estas experiências, pode ser usada uma solução 0,1M de óxido de arsênio (III), As_2O_3, ou arsenito de sódio, Na_3AsO_3. O óxido de arsênio (III) não se dissolve em água fria, mas se obtém a dissolução completa por ebulição durante 30 minutos. A mistura pode ser resfriada sem perigo de precipitação do óxido.

1. *Gás sulfídrico:* precipitado amarelo de sulfeto de arsênio (III):

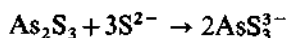
$$2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow + 6H^+$$

A solução deve estar fortemente ácida; se não houver ácido suficiente, somente se observará uma coloração amarela, devido à formação do As_2S_3 coloidal. O precipitado é insolúvel em ácido clorídrico concentrado (distinção

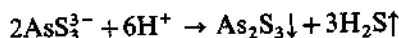
e método de separação do Sb_2S_3 e SnS_2), mas se dissolve em ácido nítrico concentrado a quente:

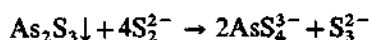
$$3As_2S_3 + 26HNO_3 + 8H_2O \rightarrow 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 42H^+ + 26NO\uparrow$$

Também é solúvel em soluções de hidróxidos alcalinos e amônia:

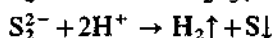
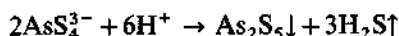
$$As_2S_3 + 6OH^- \rightarrow AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3H_2O$$

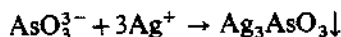
O sulfeto de amônio também dissolve o precipitado:

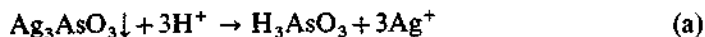
$$As_2S_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_3^{3-}$$

Em ambos os casos, formam-se íons tioarsenito (AsS_3^{3-}). Reacidificando estas soluções, eles se decompõem, formando sulfeto de arsênio (III) e gás sulfídrico:

$$2AsS_3^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

O sulfeto de amônio amarelo (polissulfeto de amônio), $(NH_4)_2S_2$, dissolve o precipitado, formando íons tioarseniato, AsS_4^{3-}:

$$As_2S_3\downarrow + 4S_2^{2-} \rightarrow 2AsS_4^{3-} + S_3^{2-}$$

Por acidificação dessa solução, forma-se um precipitado de sulfeto de arsênio (V) amarelo, contaminado com enxofre, por causa da decomposição do excesso do reagente polissulfeto:

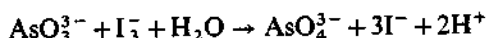
$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$S_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2\uparrow + S\downarrow$$

2. *Nitrato de prata:* precipitado amarelo de arsenito de prata em solução *neutra* (distinção dos arseniatos):

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_3\downarrow$$

O precipitado é solúvel tanto em ácido nítrico (a) como em amônia (b):

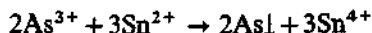
$$Ag_3AsO_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow H_3AsO_3 + 3Ag^+ \quad \text{(a)}$$
$$Ag_3AsO_3\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_3^{3-} \quad \text{(b)}$$

3. *Mistura magnesiana (solução contendo $MgCl_2$, NH_4Cl e um pouco de NH_3):* não forma precipitado (distinção do arseniato). Um resultado semelhante obtém-se com o reagente de nitrato de magnésio (solução contendo $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 e um pouco de NH_3).

4. *Solução de sulfato de cobre:* precipitado verde de arsenito de cobre (verde de Scheele), formulado diferentemente como $CuHAsO_3$ e $Cu_3(AsO_3)_2 . xH_2O$, a partir de soluções neutras, solúvel em ácidos e também em soluções de amônia, formando uma solução de coloração azul. O precipitado também se dissolve em solução de hidróxido de sódio; por aquecimento, precipita-se o óxido de cobre (I).

5. *Triiodeto de potássio (solução de iodo em iodeto de potássio):* oxida os íons arsenito, tornando-se incolor:

$$AsO_3^{3-} + I_3^- + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 3I^- + 2H^+$$

A reação é reversível e atinge seu equilíbrio. Se os íons hidrogênio formados na reação forem removidos pela adição de hidrogenocarbonato de sódio, como tampão, a reação torna-se completa.

6. Solução de cloreto de estanho (II) e ácido clorídrico concentrado (reação de Bettendorff): adicione algumas gotas da solução de arsenito a 2 ml de ácido clorídrico concentrado e 0,5 ml de solução saturada de cloreto de estanho (II); por aquecimento suave, a solução torna-se marrom-escura e finalmente preta, devido à separação de arsênio elementar:

$$2As^{3+} + 3Sn^{2+} \rightarrow 2As\downarrow + 3Sn^{4+}$$

Se o ensaio for realizado com o sulfeto precipitado em solução ácida, somente o mercúrio poderá interferir; convertendo o arsênio em arseniato de amônio e magnésio e aquecendo ao rubro, o piroarseniato $Mg_2As_2O_7$ permanecerá e qualquer sal de mercúrio presente será volatilizado. Isso constitui a base para um delicado ensaio para o arsênio.

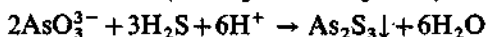
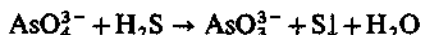
Misture 1 gota da solução de teste num microcadinho com 1-2 gotas de solução concentrada de amônia, 2 gotas de peróxido de hidrogênio 10 volumes e 2 gotas de solução de sulfato de magnésio M. Evapore lentamente e, por fim, aqueça até a eliminação dos vapores. Trate o resíduo com 1-2 gotas de uma solução de cloreto de estanho (II) em ácido clorídrico concentrado e aqueça ligeiramente. Obtém-se um precipitado ou uma coloração marrom ou preta.

Sensibilidade: 1 μg de As. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

III.13 ARSÊNIO, As (A_r = 74,92) — ARSÊNIO (V). As propriedades do arsênio foram resumidas na Seção **III.12**.

Reações dos íons arseniato. Uma solução 0,1M de hidrogenoarseniato dissódico, $Na_2HAsO_4.7H_2O$, pode ser utilizada para o estudo destas reações. A solução deve conter algum ácido clorídrico diluído.

1. Gás sulfídrico: de imediato, não se forma precipitado algum na presença de ácido clorídrico diluído. Se continuarmos passando o gás, uma mistura de sulfeto de arsênio (III), As_2S_3, e enxofre precipita-se lentamente. A precipitação é mais fácil numa solução a quente:

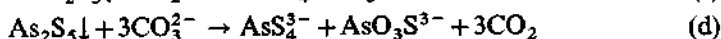
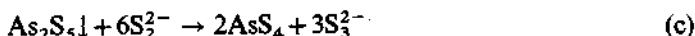
$$AsO_4^{3-} + H_2S \rightarrow AsO_3^{3-} + S\downarrow + H_2O$$
$$2AsO_3^{3-} + 3H_2S + 6H^+ \rightarrow As_2S_3\downarrow + 6H_2O$$

Se adicionarmos um grande excesso de ácido clorídrico concentrado e passarmos o gás sulfídrico rapidamente na solução fria, precipitar-se-á o pentassulfeto de arsênio amarelo, As_2S_5; em solução quente, o precipitado consiste em uma mistura de tri e pentassulfetos:

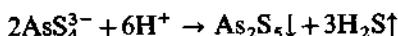
$$2AsO_4^{3-} + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow As_2S_5\downarrow + 8H_2O$$

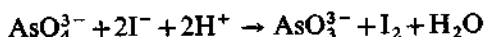
Tanto o pentassulfeto de arsênio como o trissulfeto são rapidamente solúveis em hidróxidos alcalinos ou amônia (a), sulfeto de amônio (b), polissulfeto de amônio (c) e carbonato de sódio ou de amônio (d):

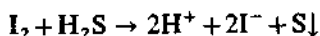
$$As_2S_5\downarrow + 6OH^- \rightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3H_2O \quad (a)$$
$$As_2S_5\downarrow + 3S^{2-} \rightarrow 2AsS_4^{3-} \quad (b)$$

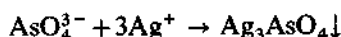
$$As_2S_5\downarrow + 6S_2^{2-} \rightarrow 2AsS_4 + 3S_3^{2-} \quad (c)$$

$$As_2S_5\downarrow + 3CO_3^{2-} \rightarrow AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 3CO_2 \quad (d)$$

Acidificando essas soluções com ácido clorídrico, o pentassulfeto de arsênio é reprecipitado:

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Para conseguir uma rápida precipitação do arsênio, a partir de uma solução de arseniatos, sem usar um grande excesso de ácido clorídrico, pode-se utilizar o dióxido de enxofre numa solução fracamente ácida, de modo a reduzir o arsênio ao estado trivalente, sendo o excesso de dióxido de enxofre eliminado por ebulição; passando gás sulfídrico na solução reduzida a quente, ocorre a precipitação imediata do trissulfeto de arsênio. A precipitação pode ser bastante acelerada pela adição de pequenas quantidades de um iodeto, digamos, 1 ml de uma solução a 10% e um pouco de ácido clorídrico concentrado. O iodeto age como catalisador, já que reduz o ácido arsênico assim:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

O iodo liberado, por sua vez, é reduzido a iodeto:

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2H^+ + 2I^- + S\downarrow$$

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado vermelho pardacento de arseniato de prata, Ag_3AsO_4, a partir de soluções neutras (distinção do arsenito e fosfato que formam precipitados amarelos), solúvel em ácidos e em solução de amônia, mas insolúvel em ácido acético:

$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4\downarrow$$

Esta reação pode ser adaptada a um ensaio sensível para o arsênio, mas só pode ser aplicada na ausência de cromatos, hexacianoferratos (II) e (III), que também dão sais de prata coloridos, insolúveis em ácido acético.

Coloque 1 gota da solução de teste num microcadinho, adicione algumas gotas de solução de amônia concentrada e peróxido de hidrogênio 10 volumes, e aqueça. Acidifique com ácido acético e adicione 2 gotas de solução de nitrato de prata. Forma-se um precipitado (ou coloração) vermelho pardacento.

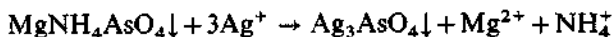
Sensibilidade: 6 μg de As. *Concentração limite:* 1 em 8 000.

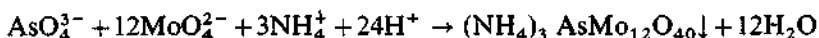
3. *Mistura magnesiana (Seção* **III.12**, *reação 3)*: precipitado branco, cristalino, de arseniato de magnésio e amônio, $Mg(NH_4)AsO_4.6H_2O$, a partir de soluções neutras ou amoniacais (distinção do arsenito):

$$AsO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ \rightarrow MgNH_4AsO_4\downarrow$$

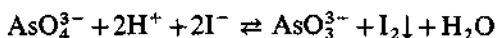
Para algumas finalidades específicas (por exemplo, a detecção do arseniato na presença de fosfato), é melhor utilizar o reagente de nitrato de magnésio (uma solução contendo $Mg(NO_3)_2$, NH_4Cl e um pouco de NH_3).

Tratando o precipitado branco com a solução de nitrato de prata, que contém algumas gotas de ácido acético, forma-se o arseniato de prata vermelho (distinção do fosfato):

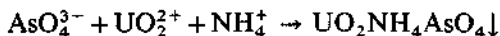
$$MgNH_4AsO_4\downarrow + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4\downarrow + Mg^{2+} + NH_4^+$$

4. *Solução de molibdato de amônio:* quando o reagente e o ácido nítrico são adicionados em considerável excesso a uma solução de arseniato, por ebulição (distinção dos arsenitos que não dão precipitados, e dos fosfatos que o produzem a frio ou após leve aquecimento), obtém-se um precipitado amarelo, cristalino, de arsenomolibdato de amônio, $(NH_4)_8\ AsMo_{12}O_{40}$. O precipitado é insolúvel em ácido nítrico, mas se dissolve em solução de amônia e em solução de álcalis cáusticos.

$$AsO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3\ AsMo_{12}O_{40}\downarrow + 12H_2O$$

Na realidade, o precipitado contém íons trimolibdato ($Mo_3O_{10}^{2-}$), cada um dos quais substitui um oxigênio no AsO_4^{3-}. A composição do precipitado deveria ser: $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$.

5. *Solução de iodeto de potássio:* na presença de ácido clorídrico concentrado, o iodo é precipitado; agitando a mistura com 1-2 ml de clorofórmio ou tetracloreto de carbono, este último se torna azul, devido ao iodo. A reação pode ser utilizada para detecção do arseniato na presença de arsenito; agentes oxidantes devem estar ausentes.

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2\downarrow + H_2O$$

A reação é reversível (Seção **III.12**, reação 5); uma grande quantidade de ácido é necessária para que a reação seja completa.

6. *Solução de acetato de uranilo:* na presença de excesso de acetato de amônio, obtém-se um precipitado gelatinoso, amarelo-claro, de arseniato de uranilo e amônio, $UO_2(NH_4)AsO_4.xH_2O$, solúvel em ácidos minerais, mas insolúvel em ácido acético. Se a precipitação for obtida a partir de uma solução quente de um arseniato, o precipitado obtido apresentará forma granular. Este ensaio propicia um excelente método para distinção de arsenitos que não se precipitam com o reagente (solução de acetato de uranilo, aproximadamente 0,1M).

$$AsO_4^{3-} + UO_2^{2+} + NH_4^+ \rightarrow UO_2NH_4AsO_4\downarrow$$

III.14 ENSAIOS ESPECIAIS PARA PEQUENAS QUANTIDADES DE ARSÊNIO. Estes ensaios são válidos para todos os compostos de arsênio e desempenham um papel importante em análise forense.

I) Ensaio de Marsh. Este ensaio, que deve ser conduzido numa capela, é baseado no fato de que todos os compostos solúveis de arsênio são reduzidos, por meio de hidrogênio "nascente", em solução ácida, a arsina, AsH_3, um gás incolor, extremamente venenoso, com odor característico de alho. Se o gás misturado com hidrogênio for conduzido por um tubo de vidro aquecido, decompor-se-á em hidrogênio e arsênio metálico, que se deposita, formando um "espelho" preto pardacento, logo acima da parte aquecida do tubo.

Queimando a mistura de gases composta de hidrogênio e arsina (após a eliminação de todo o ar do equipamento), a chama apresenta uma cor azul-pálida e fumos brancos de óxido de arsênio (III) são liberados; se a parte interna de uma pequena cápsula de porcelana é exposta à chama, forma-se um depósito preto de arsênio sobre a superfície fria, sendo o depósito facilmente solúvel em solução de hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio (distinção do antimônio).

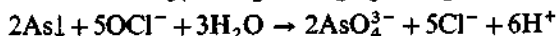
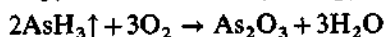
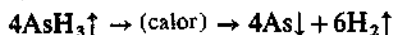
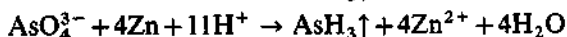
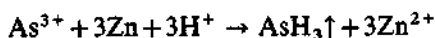
As seguintes reações ocorrem durante essas operações:

$$As^{3+} + 3Zn + 3H^+ \rightarrow AsH_3\uparrow + 3Zn^{2+}$$

$$AsO_4^{3-} + 4Zn + 11H^+ \rightarrow AsH_3\uparrow + 4Zn^{2+} + 4H_2O$$

$$4AsH_3\uparrow \rightarrow \text{(calor)} \rightarrow 4As\downarrow + 6H_2\uparrow$$

$$2AsH_3\uparrow + 3O_2 \rightarrow As_2O_3 + 3H_2O$$

$$2As\downarrow + 5OCl^- + 3H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 5Cl^- + 6H^+$$

O ensaio de Marsh é melhor conduzido da seguinte maneira. A aparelhagem é montada como indicado na Fig. III.1. Um frasco cônico de aproximadamente 125 ml de capacidade é fechado com uma rolha de borracha com dois orifícios, pelos quais passa um funil "cabeça de cavalo", que quase chega ao fundo do frasco, e um tubo de 5 a 7 mm dobrado em ângulo reto; este último, por meio de um pequeno tubo de látex, é unido a um tubo em forma de U, cheio de lã de vidro umedecida com solução de acetato de chumbo para absorver qualquer traço de gás sulfídrico liberado (isso pode ser dispensado, pois sua eficácia tem sido questionada); então, liga-se a um pequeno tubo com cloreto de cálcio anidro de aproximadamente 8 malhas e, finalmente, a um tubo de vidro duro com 25 cm de comprimento e 7 mm de diâmetro, com dois estreitamentos de cerca de 2 mm de diâmetro, cuja distância varia entre 6 a 8 cm. Os tubos de secagem e o tubo ABC são firmemente sustentados por pinças. Todos os reagentes devem estar livres de

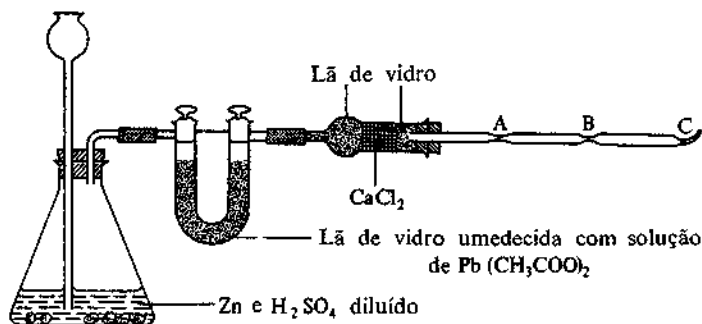



Fig. III.1

arsênio. Coloque 15 a 20 gramas de zinco isento de arsênio no frasco e adicione ácido sulfúrico diluído (1:3), até que haja um forte desprendimento de hidrogênio. A pureza dos reagentes é testada passando os gases, por meio de um tubo de descarga conectado à extremidade C do aparelho por um pequeno tubo de borracha, através da solução de nitrato de prata, por vários minutos;

a ausência de um precipitado ou suspensão de cor preta prova a inexistência de quantidades apreciáveis de arsênio. O precipitado preto é prata:

$$AsH_3\uparrow + 6Ag^+ \rightarrow As^{3+} + 3H^+ + 6Ag\downarrow$$

A solução contendo o composto de arsênio é então adicionada, em pequenas porções de cada vez, ao conteúdo do frasco. Se grande quantidade de arsênio estiver presente, ocorrerá um enegrecimento quase imediato da solução de nitrato de prata. Desconecte o tubo de borracha em C. Aqueça o tubo em A, pouco abaixo do ponto de amolecimento; um espelho de arsênio deposita-se na parte mais fria e menos estreita do tubo. Uma segunda chama pode ser aplicada em B para assegurar completa decomposição (a arsina é extremamente venenosa). Quando conseguir um bom espelho, retire a chama de A e B e aplique-a em C. Mantenha uma cápsula de porcelana fria na chama e teste a solubilidade do depósito preto ou pardacento na solução de hipoclorito de sódio.

Quantidades menores de arsênio podem estar presentes na solução de nitrato de prata, sob a forma de ácido arsenioso, e ser detectadas da maneira habitual, isto é, pelo gás sulfídrico, após a remoção de todo excesso de nitrato de prata com ácido clorídrico diluído, ou pela neutralização e adição de mais solução de nitrato de prata, se necessário.

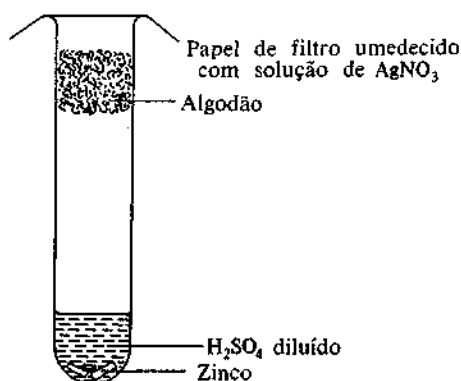



Fig. III.2

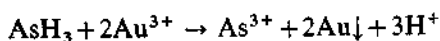
O ensaio original de Marsh compreendia a combustão e deposição do arsênio sobre uma superfície fria. Atualmente, o teste do espelho é muito aplicado. A reação do nitrato de prata (também conhecida como ensaio de Hofmann) é muito utilizada como teste confirmatório.

II) Ensaio de Gutzeit. Este é essencialmente uma modificação do ensaio de Marsh; a principal diferença consiste em que só é necessário um tubo de ensaio e a arsina é detectada pelo nitrato de prata ou cloreto de mercúrio (II). Coloque 1-2 g de zinco, isento de arsênio, num tubo de ensaio, adicione 5-7 ml de ácido sulfúrico diluído, tampone frouxamente o tubo com algodão purificado e coloque um papel de filtro, umedecido com nitrato de prata a 20%, na boca do tubo (Fig. III.2). Pode ser necessário aquecer suavemente

o tubo de ensaio para produzir um desprendimento regular de hidrogênio. Após uns 2 minutos, remova o papel de filtro e examine a parte que cobria o tubo de ensaio. Normalmente, encontra-se uma mancha marrom-clara devido à presença de traços de arsênio nos reagentes. Remova o tampão de algodão, adicione 1 ml da solução a ser testada, recoloque o algodão e o papel com nitrato de prata, de tal modo que este último fique deslocado, oferecendo uma nova superfície à exposição. Após 2 minutos, pressupondo que a velocidade de desprendimento do gás seja aproximadamente a mesma, remova o papel de filtro e examine as duas manchas. Se houver muito arsênio, a segunda mancha aparecerá preta, devido à prata metálica.

O gás sulfídrico, a fosfina PH_3 e a estibina SbH_3 apresentam reação similar. Podem ser removidos por meio de um tampão de algodão purificado e impregnado com cloreto de cobre (I).

O uso de papel com cloreto de mercúrio (II), preparado pela imersão do papel de filtro numa solução de cloreto de mercúrio a 5% em álcool e seco ao ar, fora do contato com a luz solar direta, representa uma melhoria considerável. Ele se torna amarelo na presença de quantidades mínimas de arsina e marrom avermelhado por quantidades maiores. O papel de filtro, impregnado com uma solução aquosa de "cloreto de ouro" 0,3M, $NaAuCl_4.2H_2O$, também pode ser utilizado, obtendo-se uma mancha que varia do vermelho-escuro ao vermelho azulado. Em todos os casos, deve ser realizado um ensaio em branco com os reagentes utilizados. Nesta reação, forma-se ouro metálico:

$$AsH_3 + 2Au^{3+} \rightarrow As^{3+} + 2Au\downarrow + 3H^+$$

O teste pode ser realizado em escala semimicro com auxílio do equipa-

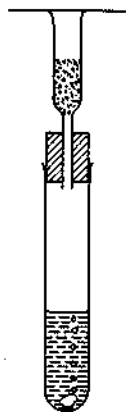



Fig. III.3

mento indicado na Fig. III.3. Coloque 10 gotas da solução de teste num tubo de ensaio semimicro, adicione alguns grânulos de zinco, livre de arsênio, e 1 ml de ácido sulfúrico diluído. Coloque um chumaço frouxo de algodão puro umedecido com solução de nitrato de chumbo no funil e, na parte superior deste, deposite o disco do papel de reação à gota impregnado com solução de nitrato de prata a 20%; o papel pode ser mantido em seu lugar por um vidro de relógio ou uma lâmina de microscópio. Aqueça o tubo de

ensaio suavemente (se necessário) em banho-maria, para acelerar a reação, e o mantenha em repouso. Após cerca de 5 minutos, examine o papel com nitrato de prata. Uma mancha cinza será formada; ocasionalmente, apresenta-se amarela, devido ao complexo $Ag_3As.3AgNO_3$.

Para quantidades mínimas de arsênio, é conveniente utilizar a aparelhagem descrita na Fig. II.56. Misture 1 gota da solução de teste com alguns grânulos de zinco e algumas gotas de ácido sulfúrico diluído num microtubo de ensaio; introduza um funil com bordas planas e coloque um pequeno pedaço de papel de reação à gota com solução de nitrato de prata a 20% sobre sua superfície plana. Formar-se-á uma mancha cinza.

Sensibilidade: 1 μg de As. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

Um ensaio mais sensível consiste na impregnação de papel de reação à gota com o reagente cloreto de ouro (solução 0,3M de $NaAuCl_4.2H_2O$). Conduza o ensaio como descrito no parágrafo anterior: obtém-se uma mancha azul a azul avermelhada de ouro metálico, após um repouso de 10 a 15 minutos. É essencial realizar o ensaio em branco com os reagentes, para verificar se estão isentos de arsênio.

Sensibilidade: 0,05 μg de As. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

III) Ensaio de Fleitmann. Este ensaio baseia-se no fato de que o hidrogênio nascente, gerado em solução alcalina, por exemplo, a partir de alumínio ou zinco e solução de hidróxido de sódio, reduz os compostos de arsênio (III) a arsina, não afetando os compostos de antimônio. Obtém-se assim um método para distinguir os compostos de arsênio dos de antimônio. Os arseniatos devem, em primeiro lugar, ser reduzidos ao estado trivalente, antes da aplicação do teste. O processamento é igual ao do ensaio de Gutzeit, exceto que o zinco ou alumínio e a solução de hidróxido de sódio substituirão o zinco e o ácido sulfúrico diluído. É necessário aquecer as soluções. Uma mancha preta de prata é produzida pela ação da arsina.

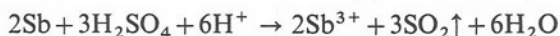
O aparelho da Fig. III.3 pode ser utilizado em escala semimicro. Coloque 1 ml da solução de teste no tubo de ensaio, adicione algumas aparas de alumínio puro e 1 ml de solução 2M de hidróxido de potássio. Um aquecimento suave geralmente é necessário. Após vários minutos, obtém-se uma mancha amarela ou cinza.

IV) Ensaio de Reinsch. Se uma lâmina polida de cobre for fervida com uma solução contendo um composto de arsênio (III), acidificada pelo menos por um décimo de seu volume de ácido clorídrico concentrado, o arsênio deposita-se sobre o cobre, formando um filme cinza de arseneto de cobre, Cu_5As_2. O antimônio, mercúrio, prata e outros metais são precipitados em condições semelhantes. Torna-se, portanto, necessário identificar o arsênio no depósito formado, por via seca. A lâmina é lavada com água destilada, seca entre papéis de filtro e aquecida suavemente num tubo de ensaio; obtém-se um depósito cristalino, branco, de óxido de arsênio (III). Este é identificado com o auxílio de uma lupa, quando serão observados cristais octaédricos e tetraédricos incolores; pode-se também dissolver em água e identificar o arsênio pelos ensaios de Fleitmann ou Bettendorff.

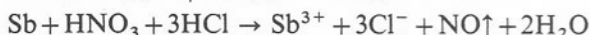
Os arseniatos também são reduzidos pelo cobre, porém só vagarosamente, mesmo com fervura.

V) Ensaios por via seca. a) Ensaio do maçarico de sopro. Os compostos de arsênio, quando aquecidos sobre carvão na presença de carbonato de sódio, formam uma incrustação branca de óxido de arsênio (III) e apresentam um odor a alho, enquanto quentes.
b) Quando aquecidos com excesso de cianeto de potássio e de carbonato de sódio anidro num tubo de bulbo seco, forma-se, na parte mais fria, um espelho preto de arsênio, solúvel em solução de hipoclorito de sódio.

III.15 ANTIMÔNIO, Sb (A_r = 121,75) — ANTIMÔNIO (III). O antimônio é um metal brilhante, branco prateado, que funde a 630°C. É insolúvel em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico diluído. Dissolve-se, lentamente, em ácido sulfúrico concentrado a quente, formando íons antimônio (III):

$$2Sb + 3H_2SO_4 + 6H^+ \rightarrow 2Sb^{3+} + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

O ácido nítrico oxida o antimônio, formando um produto insolúvel que pode ser considerado uma mistura de Sb_2O_3 e Sb_2O_5. Estes anidridos podem ser dissolvidos em ácido tartárico. Uma mistura de ácido nítrico e ácido tartárico dissolve facilmente o antimônio.

A água-régia dissolve o antimônio, formando íons antimônio (III):

$$Sb + HNO_3 + 3HCl \rightarrow Sb^{3+} + 3Cl^- + NO\uparrow + 2H_2O$$

São conhecidas duas séries de sais, derivados dos óxidos Sb_2O_3 e Sb_2O_5, contendo, respectivamente, íons antimônio (III) e antimônio (V).

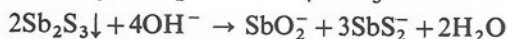
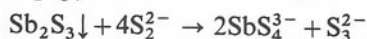
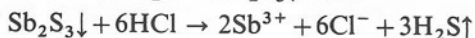
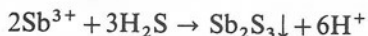
Os compostos de antimônio (III) são facilmente dissolvidos em ácidos, quando os íons Sb^{3+} formados são estáveis. Se a solução for alcalinizada ou a concentração de íons hidrogênio diminuir por diluição, ocorrerá a hidrólise e, nessa ocasião, formar-se-ão íons antimonila SbO^+:

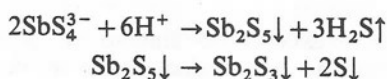
$$Sb^{3+} + H_2O \rightleftharpoons SbO^+ + 2H^+$$

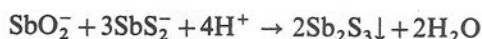
Os compostos de antimônio (V) contêm o íon antimoniato, SbO_4^{3-}. Suas características são semelhantes às dos correspondentes compostos de arsênio.

Reações de íons antimônio (III). Uma solução 0,2M de cloreto de antimônio (III), $SbCl_3$, pode ser utilizada para o estudo destas reações. Pode ser preparada pela dissolução do cloreto de antimônio (III) sólido ou do óxido de antimônio (III), Sb_2O_3, em ácido clorídrico diluído.

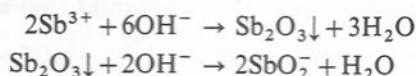
1. Gás sulfídrico: precipitado vermelho alaranjado de trissulfeto de antimônio, Sb_2S_3, a partir de soluções não muito ácidas. O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado a quente (distinção e método de separação do sulfeto de arsênio (III) e sulfeto de mercúrio (II)), em polissulfeto de amônio (formando um tioantimoniato) e em soluções de hidróxidos alcalinos (formando antimonito e tioantimonito).

$$2Sb^{3+} + 3H_2S \rightarrow Sb_2S_3\downarrow + 6H^+$$
$$Sb_2S_3\downarrow + 6HCl \rightarrow 2Sb^{3+} + 6Cl^- + 3H_2S\uparrow$$
$$Sb_2S_3\downarrow + 4S_2^{2-} \rightarrow 2SbS_4^{3-} + S_3^{2-}$$
$$2Sb_2S_3\downarrow + 4OH^- \rightarrow SbO_2^- + 3SbS_2^- + 2H_2O$$

Acidificando a solução de antimoniato com ácido clorídrico, inicialmente precipita-se o pentassulfeto de antimônio que se decompõe, em parte, em trissulfeto e enxofre:

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$Sb_2S_5\downarrow \rightarrow Sb_2S_3\downarrow + 2S\downarrow$$

A acidificação da mistura antimonito – tioantimonito conduz à precipitação do trissulfeto:

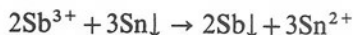
$$SbO_2^- + 3SbS_2^- + 4H^+ \rightarrow 2Sb_2S_3\downarrow + 2H_2O$$

2. *Água:* quando a solução for despejada em água, forma-se um precipitado branco de cloreto de antimonila, SbO.Cl, solúvel em ácido clorídrico e em ácido tartárico (diferença do bismuto). Com um grande excesso de água, produz-se o óxido hidratado $Sb_2O_3.xH_2O$.

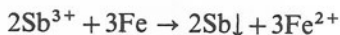
3. *Solução de hidróxido de sódio ou de amônia:* precipitado branco de óxido de antimônio (III) hidratado, $Sb_2O_3.xH_2O$, solúvel em soluções concentradas 5M de álcalis cáusticos, formando antimonitos:

$$2Sb^{3+} + 6OH^- \rightarrow Sb_2O_3\downarrow + 3H_2O$$
$$Sb_2O_3\downarrow + 2OH^- \rightarrow 2SbO_2^- + H_2O$$

4. *Zinco:* forma-se um precipitado preto de antimônio. Se colocarmos um pouco de solução de tricloreto de antimônio sobre uma lâmina de platina e depusermos um fragmento de zinco metálico sobre a lâmina, formar-se-á uma mancha preta de antimônio sobre a platina; esta mancha (ou depósito) deverá dissolver-se em um pouco de ácido nítrico diluído a quente e o gás sulfídrico passado pela solução, após a diluição; obtém-se um precipitado alaranjado de trissulfeto de antimônio:

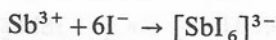
$$2Sb^{3+} + 3Zn\downarrow \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Zn^{2+}$$

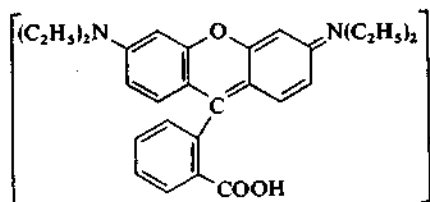
Quando se utiliza o zinco, pode-se liberar a estibina, SbH_3; portanto, é preferível utilizar o estanho:

$$2Sb^{3+} + 3Sn\downarrow \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Sn^{2+}$$

Pode-se modificar o ensaio acima, colocando uma gota de solução contendo antimônio sobre uma moeda de prata genuína e tocando a moeda através da gota com um fragmento de estanho ou zinco; forma-se uma mancha preta na superfície da moeda.

5. *Arame de ferro:* precipitado preto de antimônio, que pode ser conduzido como descrito na reação 4, acima:

$$2Sb^{3+} + 3Fe \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Fe^{2+}$$

6. *Solução de iodeto de potássio:* coloração amarela, devido à formação de um sal complexo:

$$Sb^{3+} + 6I^- \rightarrow [SbI_6]^{3-}$$

7. *Reagente rodamina-B (ou tetraetilrodamina):*

$$\left[(C_2H_5)_2N \quad O \quad N(C_2H_5)_2 \quad C \quad COOH \right]$$

coloração violeta ou azul com antimônio pentavalente. O antimônio trivalente não responde a este ensaio, por isso deve ser oxidado com nitrito de sódio ou potássio, na presença de ácido clorídrico concentrado. No grupo II.B, o $SbCl_5$ é sempre formado com o $SnCl_4$, quando o precipitado é tratado com ácido clorídrico: pela oxidação do Sb(III) a Sb(V) com um pouco de nitrito sólido, configura-se um excelente método para testar o Sb na presença de um grande excesso de Sn. O mercúrio, ouro, tálio, molibdatos, vanadatos e tungstatos em solução dão reações de coloração semelhante.

A solução de teste deve ser fortemente acidificada com ácido clorídrico e o antimônio (III) oxidado pela adição de fragmentos de nitrito de sódio ou potássio: deve-se evitar um grande excesso de nitrito. Coloque 1 ml de reagente numa placa de toque e adicione 1 gota da solução de teste. A coloração vermelho brilhante do reagente muda para azul.

Sensibilidade: 0,5 μg de Sb, aplicável na presença de 12 500 vezes essa quantidade de Sn. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

O reagente é preparado pela dissolução de 0,01 g de rodamina-B em 100 ml de água. Obtém-se um reagente mais concentrado pela dissolução de 0,05 g de rodamina-B numa solução de cloreto de potássio a 15% em ácido clorídrico 2M.

8. *Reagente ácido fosfomolíbdico ($H_3[PMo_{12}O_{40}]$):* produz-se o "azul de molibdênio" com os sais de antimônio (III). Dos íons do grupo II, somente o estanho (II) interfere no ensaio. A solução de teste pode ser a solução filtrada obtida pelo tratamento do precipitado do grupo II.B pelo ácido clorídrico: o antimônio está presente como Sb^{3+} e o estanho como Sn^{4+}, que não tem efeito sobre o reagente.

Coloque 1 gota da solução sobre o papel de reação à gota já impregnado com reagente ácido fosfomolíbdico e mantenha o papel sobre vapor. Surge uma coloração azul dentro de alguns minutos.

Sensibilidade: 0,2 μg de Sb. *Concentração limite:* 1 em 250 000.

Alternativamente, coloque 1 ml de solução de teste num tubo de ensaio semimicro, adicione 0,5 a 1 ml de reagente e aqueça por pouco tempo. O reagente é reduzido a um composto azul, que pode ser extraído com álcool amílico. O cloreto de estanho (II) reduz não só o ácido fosfomolíbdico reativo como também seus sais relativamente não-reativos (por exemplo, de amônio ou potássio) a "azul de molibdênio". No entanto, sais de antimônio (III) não reduzem o fosfomolibdato de amônio: Sn^{2+} deve, por isso, ser detectado na presença do Sb^{3+}.

Impregne o papel de reação à gota com a solução de ácido fosfomolíbdico e o mantenha durante algum tempo sobre vapores de gás amoníaco, a fim de formar o sal de amônio amarelo e ligeiramente solúvel; seque. Coloque 1

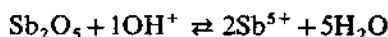
gota da solução de teste sobre o papel. Surgirá uma mancha azul, se o estanho (II) estiver presente.

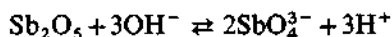
Sensibilidade: 0,03 µg de Sn. *Concentração limite:* 1 em 650 000.

O reagente consiste numa solução aquosa de ácido fosfomolíbdico a 5%. A solução não se conserva bem.

III.16 ANTIMÔNIO, Sb (A_r = 121,75) – ANTIMÔNIO (V). As propriedades físico-químicas do antimônio foram descritas na Seção **III.15.**

Reações dos íons antimônio (V). Os íons antimônio (V) são derivados do óxido anfótero Sb_2O_5. Este óxido se dissolve pela ação dos ácidos, formando *cations antimônio (V) Sb^{5+}:*

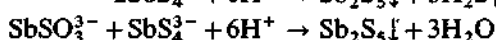
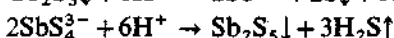
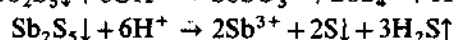
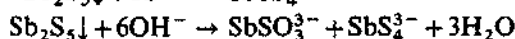
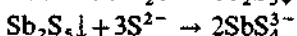
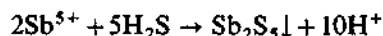
$$Sb_2O_5 + 1OH^+ \rightleftarrows 2Sb^{5+} + 5H_2O$$

Em soluções ácidas, portanto, temos o íon Sb^{5+}.
Em *álcalis,* por outro lado, forma-se o íon antimoniato SbO_4^{3-}:

$$Sb_2O_5 + 3OH^- \rightleftarrows 2SbO_4^{3-} + 3H^+$$

Temos, portanto, em meio alcalino, o SbO_4^{3-} em solução. SbO_4^{3-} é uma expressão simplificada da composição do íon antimoniato; na realidade, ele existe na forma hidratada, que podemos denominar hexahidroxiantimoniato (V). Sua formação, a partir da reação do Sb_2O_5 com álcalis, pode ser expressa pela equação:

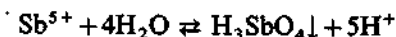
$$Sb_2O_5 + 2OH^- + 5H_2O \rightleftarrows 2[Sb(OH)_6]^-$$

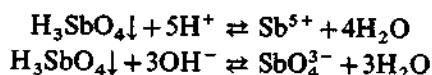
Para o estudo dessas reações, podemos utilizar uma solução acidificada 0,2M de hexahidroxiantimoniato de potássio, $K[Sb(OH)_6]$. Alternativamente, pode-se dissolver o pentóxido de antimônio Sb_2O_5 em ácido clorídrico concentrado.

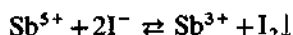
1. Gás sulfídrico: precipitado vermelho alaranjado de pentassulfeto de antimônio, Sb_2S_5, em soluções moderadamente ácidas. O precipitado é solúvel em solução de sulfeto de amônio (produzindo um tioantimoniato), em soluções de hidróxidos alcalinos, e também é dissolvido por ácido clorídrico concentrado com formação de tricloreto de antimônio e separação do enxofre. O tiossal é decomposto pelos ácidos, sendo precipitado o pentassulfeto.

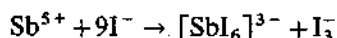
$$2Sb^{5+} + 5H_2S \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 10H^+$$
$$Sb_2S_5\downarrow + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_4^{3-}$$
$$Sb_2S_5\downarrow + 6OH^- \rightarrow SbSO_3^{3-} + SbS_4^{3-} + 3H_2O$$
$$Sb_2S_5\downarrow + 6H^+ \rightarrow 2Sb^{3+} + 2S\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$SbSO_3^{3-} + SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2O$$

Observe que o íon tioantimoniato, $SbSO_3^{3-}$, é derivado do íon antimoniato, SbO_4^{3-} (nada tendo a ver com o íon sulfito SO_3^{2-}).

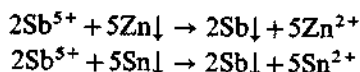
2. *Água:* precipitado branco de sais básicos de diversas composições. Finalmente, forma-se o ácido antimônico:

$$Sb^{5+} + 4H_2O \rightleftarrows H_3SbO_4\downarrow + 5H^+$$

O precipitado dissolve-se em ácidos e álcalis (mas não em carbonatos alcalinos):

$$H_3SbO_4\downarrow + 5H^+ \rightleftarrows Sb^{5+} + 4H_2O$$
$$H_3SbO_4\downarrow + 3OH^- \rightleftarrows SbO_4^{3-} + 3H_2O$$

3. *Solução de iodeto de potássio:* em solução ácida, separa-se o iodo:

$$Sb^{5+} + 2I^- \rightleftarrows Sb^{3+} + I_2\downarrow$$

Se os íons Sb^{5+} estão em excesso, os cristais de iodo precipitam e flutuam na superfície da solução. Por aquecimento, aparece o característico vapor violeta do iodo. Se for adicionado reagente em excesso, formam-se íons triiodeto marrom, que mascaram a coloração amarela dos íons hexaiodoantimoniato (III):

$$Sb^{5+} + 9I^- \rightarrow [SbI_6]^{3-} + I_3^-$$

4. *Zinco ou estanho:* precipitado preto de antimônio na presença de ácido clorídrico:

$$2Sb^{5+} + 5Zn\downarrow \rightarrow 2Sb\downarrow + 5Zn^{2+}$$
$$2Sb^{5+} + 5Sn\downarrow \rightarrow 2Sb\downarrow + 5Sn^{2+}$$

Produz-se estibina (SbH_3) na reação com o zinco.

5. *Reagente rodamina-B:* veja compostos de antimônio (III) (Seção **III.15**, reação 7). Neste caso, não há necessidade de oxidação preliminar.

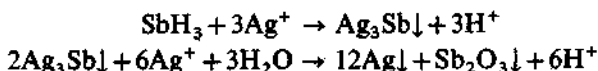
III.17 ENSAIOS ESPECIAIS PARA PEQUENAS QUANTIDADES DE ANTIMÔNIO.

I) Ensaio de Marsh. Este ensaio é realizado exatamente como foi descrito para o arsênio. A estibina, SbH_3 (em mistura com hidrogênio), que se desprende na reação, queima com uma chama fracamente verde azulada e produz uma mancha preta fosca sobre a superfície fria da cápsula de porcelana colocada na chama; este depósito é insolúvel em solução de hipoclorito de sódio ou de hipoclorito de cálcio, mas é dissolvido por uma solução de ácido tartárico (diferença do arsênio).

O gás também é decomposto pela passagem através de um tubo aquecido ao rubro. Forma-se um espelho brilhante de antimônio, idêntico ao espelho de arsênio, mas, devido à maior instabilidade da estibina, deposita-se em ambos os lados da parte aquecida do tubo. Este espelho pode ser transformado em trissulfeto de antimônio laranja avermelhado, dissolvendo-o em um pouco de ácido clorídrico em ebulição e borbulhando gás sulfídrico na solução.

Quando a mistura estibina-hidrogênio é borbulhada numa solução de nitrato de prata (ensaio de Hofmann), forma-se um precipitado preto de anti-

moneto de prata, Ag_3Sb, que se decompõe em prata e óxido de antimônio (III), por excesso de nitrato de prata:

$$SbH_3 + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3Sb\downarrow + 3H^+$$
$$2Ag_3Sb\downarrow + 6Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 12Ag\downarrow + Sb_2O_3\downarrow + 6H^+$$

É melhor dissolver o precipitado numa solução de ácido tartárico e testar o antimônio pelo método habitual com o gás sulfídrico.

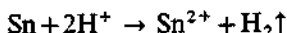
II) Ensaio de Gutzeit. Forma-se uma mancha marrom, solúvel em álcool a 80%, desde que a concentração de antimônio na solução não seja muito elevada.

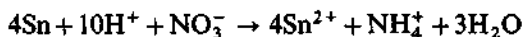
III) Ensaio de Fleitmann ou Bettendorff. Apresenta resultados negativos com os compostos de antimônio (distinção do arsênio).

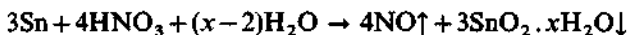
IV) Ensaio de Reinsch. Forma-se um depósito cinza a preto sobre o cobre. A ignição desse depósito num tubo de ensaio seco dá um sublimado não-cristalino de óxido de antimônio (III), solúvel em solução de hidrogenotartarato de potássio; o gás sulfídrico precipita, dessa solução acidificada com ácido clorídrico, o sulfeto de antimônio laranja avermelhado.

V) Ensaio por via seca (ensaio do maçarico de sopro. Quando os compostos de antimônio são aquecidos com carbonato de sódio sobre carvão, forma-se uma pérola metálica quebradiça, circundada por uma incrustação branca.

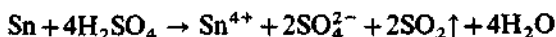
III.18 ESTANHO, Sn (A_r = 118,69) – ESTANHO (II). O estanho é um metal branco prateado, maleável e dúctil em temperaturas normais, mas a baixas temperaturas torna-se quebradiço, devido a sua transformação em um outro estado alotrópico. Funde a 231,8°C. O metal dissolve-se lentamente em ácido clorídrico diluído e ácido sulfúrico com formação de sais (estanosos) de estanho (II):

$$Sn + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2\uparrow$$

O ácido nítrico diluído dissolve lentamente o estanho, sem liberação de gás, formando íons estanho (II) e amônio:

$$4Sn + 10H^+ + NO_3^- \rightarrow 4Sn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

O ácido nítrico concentrado provoca uma forte reação, formando uma substância sólida, branca, comumente conhecida como óxido hidratado de estanho (IV), $SnO_2.xH_2O$, às vezes denominada ácido metaestânico:

$$3Sn + 4HNO_3 + (x-2)H_2O \rightarrow 4NO\uparrow + 3SnO_2.xH_2O\downarrow$$

Na presença de antimônio e ácido tartárico, o estanho dissolve-se rapidamente em ácido nítrico (dissolução induzida), devido à formação de complexo. Se uma quantidade maior de ferro estiver presente, a formação do ácido metaestânico é, novamente, evitada.

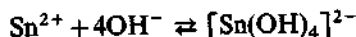
Em ácido sulfúrico concentrado a quente, formam-se, por dissolução, íons estanho (IV):

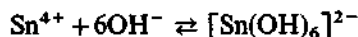
$$Sn + 4H_2SO_4 \rightarrow Sn^{4+} + 2SO_4^{2-} + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

A água-régia dissolve rapidamente o estanho, formando mais uma vez íons estanho (IV) ou estânico:

$$3Sn + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3Sn^{4+} + 12Cl^- + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Os compostos de estanho podem ser divalentes ou tetravalentes.

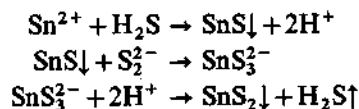
Os compostos de estanho (II) ou estanosos são geralmente incolores. Em solução ácida estão presentes os íons estanho (II), Sn^{2+}, enquanto em soluções alcalinas se encontram os íons tetrahidroxiestanato (II) ou estanito, $[Sn(OH)_4]^{2-}$. Estes dois são facilmente reversíveis:

$$Sn^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_4]^{2-}$$

Os íons estanho (II) são fortes agentes da redução. Os íons estanho (IV) ou compostos estânicos são mais estáveis. Em suas soluções aquosas estão presentes como íons estanho (IV), Sn^{4+}, ou como íons hexahidroxiestanato (IV), ou simplesmente estanato, $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Novamente se forma um sistema em equilíbrio:

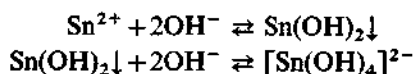
$$Sn^{4+} + 6OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Em soluções ácidas, o equilíbrio desloca-se para a esquerda, enquanto em meio alcalino orienta-se para a direita.

Reações dos íons estanho (II). Utiliza-se para o estudo destas reações uma solução 0,25M de cloreto de estanho (II), $SnCl_2.2H_2O$. A solução deve conter pelo menos 4% de ácido clorídrico livre (100 ml de HCl concentrado por litro).

1. Gás sulfídrico: forma-se um precipitado marrom de sulfeto de estanho (II), SnS, a partir de soluções não muito ácidas (digamos, na presença de ácido clorídrico 0,25-0,3M ou pH=0,6). O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado (distinção do sulfeto de arsênio (III) e sulfeto de mercúrio (II)); também é solúvel em $[(NH_4)_2S_x]$ amarelo, mas não em solução $[(NH_4)_2S]$ incolor de sulfeto de amônio, a fim de formar tioestanato. Tratando-se a solução de tioestanato com um ácido, forma-se um precipitado amarelo de sulfeto de estanho (IV), SnS_2:

$$Sn^{2+} + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2H^+$$
$$SnS\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$
$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

O sulfeto de estanho (II) é praticamente insolúvel em soluções de álcalis cáusticos; conseqüentemente, se utilizarmos uma solução de hidróxido de potássio para a separação dos grupos II.A e II.B, deveremos oxidar o estanho ao estado tetravalente com peróxido de hidrogênio, antes da precipitação com gás sulfídrico.

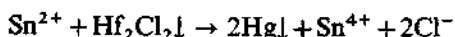
2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco de hidróxido de estanho (II), solúvel em excesso de álcali:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Sn(OH)_2\downarrow$$
$$Sn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_4]^{2-}$$

Utilizando-se a solução de amônia, forma-se o precipitado branco de hidróxido de estanho (II), que não é dissolvido em excesso de amônia.

3. *Solução de cloreto de mercúrio (II):* forma-se um precipitado branco de cloreto de mercúrio (I), calomelano, se o reagente for adicionado em grande quantidade e rapidamente:

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Se, no entanto, tivermos íons estanho (II) em excesso, o precipitado tornar-se-á cinza, especialmente por aquecimento, devido a uma posterior redução a mercúrio metálico:

$$Sn^{2+} + Hf_2Cl_2\downarrow \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

4. *Soluções de nitrato de bismuto e hidróxido de sódio:* precipitado preto de bismuto metálico (Seção **III.9**, reação 6).

5. *Zinco metálico:* deposita-se estanho esponjoso que se adere ao zinco. Se o zinco estiver sobre uma lâmina de platina, como descrito na Seção **III.15**, reação 4, e a solução for ligeiramente ácida, o estanho será parcialmente depositado sobre o zinco, em forma esponjosa, mas não manchará a platina. Deve-se dissolver o precipitado em ácido clorídrico concentrado e efetuar o ensaio de cloreto de mercúrio (II).

6. *Ensaio de dimetilglioxima—cloreto de ferro (III):* [1] nenhuma coloração será produzida ao misturarmos íons ferro (III) com o reagente dimetilglioxima e um pouco de amônia, mas, se estiverem presentes traços de ferro (II), produzidos pela redução causada pelos íons estanho (II), formar-se-á uma forte coloração vermelha, devido à formação do complexo dimetilglioxima de ferro (II). Se o estanho estiver presente em estado tetravalente, é reduzido a estanho (II), por tratamento com limalhas de alumínio ou magnésio e ácido clorídrico, e a solução será filtrada. Este método pode ser usado com precipitado do grupo II.B, após tratamento com ácido clorídrico.

Os íons vanádio, uranilo, titânio, cobalto e níquel apresentam reações semelhantes; os íons cobre, cromo, manganês, ouro, paládio, platina, selênio e telúrio interferem, como também os molibdatos e tungstatos. Os agentes redutores que afetam o cloreto de ferro (III) devem estar ausentes.

Coloque 0,2 ml da solução de teste contendo íons estanho (II) (solução que pode ser obtida do precipitado do grupo II.B, reduzida pelo magnésio) num microtubo de ensaio, acidifique (se necessário) com ácido clorídrico diluído, adicione 0,2 ml de uma solução 0,1M de cloreto de ferro (III), seguida de 0,3 ml de ácido tartárico a 5%, para evitar a formação do hidróxido de ferro (III), 3 gotas de reagente dimetilglioxima e cerca de 0,5 ml de amônia 2M. Forma-se uma coloração vermelha.

Sensibilidade: 0,05 μg de Sn. *Concentração limite:* 1 em 1 250 000.

O reagente consiste numa solução de dimetilglioxima a 1% em etanol.

7. *Reagente cacotelina (nitroderivado de brucina $C_{21}H_{21}O_7N_3$):* coloração violeta com sais estanosos. A solução de teste deve ser ácida (HCl 2M) e, se

1. Para a fórmula, veja Seção **III.27**, reação 8.

o estanho estiver em estado tetravalente, deve ser previamente reduzido com alumínio ou magnésio, e a solução filtrada.

Interferentes: agentes redutores fortes (gás sulfídrico, ditionitas, sulfitos e selenitos); V, U, Te, Hg, Bi, Au, Pd, Se, Te, Sb, Mo, W, Co e Ni. A reação não é seletiva, mas é muito sensível: pode ser utilizada na análise do precipitado do grupo II.B. Visto que os íons ferro (II) não influenciam o ensaio, pode-se aplicá-lo a soluções de estanho que tenham sido reduzidas por arame de ferro.

Impregne um papel de reação à gota com o reagente e, antes de secar, adicione uma gota da solução de teste. No papel amarelado, aparece uma mancha violeta circundada por uma zona de coloração menos intensa.

Alternativamente, trate um pouco da solução de teste num microtubo de ensaio com algumas gotas do reagente. Aparece uma coloração violeta (púrpura).

Sensibilidade: 0,2 µg de Sn. *Concentração limite:* 1 em 250 000.

O reagente é uma solução aquosa de cacotelina a 0,25%.

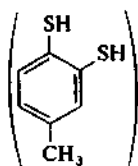
8. *Reagente verde de diazina (corante formado pela associação da safranina diazotada com dimetilanilina):* o cloreto de estanho (II) reduz o verde de diazina azul a safranina vermelha; conseqüentemente, a mudança de cor é azul → violeta → vermelho. O cloreto de titânio (III) reage de modo semelhante, mas os sais de ferro (II) e outros agentes redutores semelhantes não provocam efeito algum. O reagente é, pois, de utilidade para testar o estanho na mistura de sulfetos de antimônio e estanho que se obtém na rotina da análise qualitativa. A solução dos sulfetos em ácido clorídrico é reduzida por arame de ferro, alumínio ou magnésio em pó, e utiliza-se uma gota da solução reduzida para o teste.

Misture 1 gota da solução de teste numa placa de toque com 1 ml do reagente. A coloração muda do azul para o violeta ou vermelho. É aconselhável realizar um ensaio em branco.

Sensibilidade: 2 µg de Sn. *Concentração limite:* 1 em 25 000.

O reagente é uma solução aquosa de verde de diazina a 0,01%.

9. *Reagente 4-metil-1,2-dimercaptobenzeno ou "ditiol":*

SH SH CH_3

precipitado vermelho, quando aquecido com sais de estanho (II) em soluções ácidas. Interferem: prata, chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio e antimônio (precipitados amarelos); cobre, níquel e cobalto (precipitados pretos); bismuto (precipitado vermelho); substâncias orgânicas coloidais (amido etc.); fosfatos e nitritos. A concentração de ácido clorídrico da solução não deve ser superior a 15%.

Coloque 2 gotas da solução de teste num microcadinho, acidifique com ácido clorídrico e adicione 3 gotas do reagente. Aqueça (não acima de 60°C): desenvolve-se uma coloração ou precipitado vermelho.

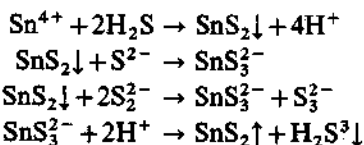
Concentração limite: 1 em 500 000.

Prepara-se o reagente dissolvendo-se 0,2 g de 4-metil-1,2-dimercaptobenzeno em 100 ml de hidróxido de sódio a 1% e adicionando-se 0,3-0,5 g de ácido tioglicólico. O uso deste último reagente não é essencial, mas facilita a redução de qualquer íon estanho (IV) presente. O reagente é descartado, se aparecer um precipitado branco de dissulfeto.

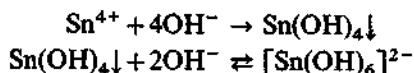
III.19 ESTANHO, Sn (A_r = 118,69) — ESTANHO (IV) As propriedades do estanho metálico foram descritas no início da Seção **III.18.**

Reações dos íons estanho (IV). Para o estudo destas reações, utilize uma solução 0,25M de hexacloroestanato (IV) de amônio, que se prepara dissolvendo 92 g de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ em 250 ml de ácido clorídrico concentrado e diluindo para 1 litro com água.

1. Gás sulfídrico: precipitado amarelo de sulfeto de estanho (IV), SnS_2, a partir de soluções ácidas diluídas 0,3M. O precipitado é solúvel em ácido clorídrico concentrado (distinção dos sulfetos de arsênio (III) e mercúrio (II)), em solução de hidróxidos alcalinos e também em sulfeto de amônio e polissulfeto de amônio. Após a acidificação, precipita-se o sulfeto de estanho (IV) amarelo.

$$Sn^{4+} + 2H_2S \rightarrow SnS_2\downarrow + 4H^+$$
$$SnS_2\downarrow + S^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$
$$SnS_2\downarrow + 2S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-} + S_3^{2-}$$
$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SnS_2\uparrow + H_2S^3\downarrow$$

Não ocorre precipitação do sulfeto de estanho (IV) na presença de ácido oxálico, devido à formação de um íon complexo estável do tipo $[Sn(C_2O_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$; esta é a base de um método de separação do antimônio e estanho.

2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado gelatinoso branco de hidróxido de estanho (IV), $Sn(OH)_4$, solúvel em excesso de precipitante, formando hexahidroxiestanato (IV):

$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow$$
$$Sn(OH)_4\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Com soluções de amônia e carbonato de sódio, forma-se um precipitado similar que, no entanto, é insolúvel em excesso de reagente.

3. Solução de cloreto de mercúrio (II): nenhum precipitado (diferença do estanho (II)).

4. Ferro metálico: reduz os íons estanho (IV) a estanho (II):

$$Sn^{4+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{2+}$$

Se adicionarmos fragmentos de ferro à solução e filtrarmos a mistura, os íons estanho (II) podem ser detectados com reagente cloreto de mercúrio (II). Obtém-se igual efeito por ebulição da solução com Cu ou Sb.

5. Ensaios por via seca: a) Ensaio do maçarico de sopro. Todos os compostos de estanho quando aquecidos com carbonato de sódio, de preferência na pre-

sença de cianeto de potássio e sobre carvão vegetal, formam glóbulos brancos maleáveis e metálicos de estanho, que não marcam o papel. Parte do metal é oxidado a óxido de estanho (IV), especialmente, se for submetido a um forte aquecimento, que forma uma incrustação branca sobre o carvão.
b) Pérola de bórax. Uma pérola de bórax que apresente coloração azul-pálida, causada por traços de cobre, torna-se vermelho-rubi transparente na chama redutora, se adicionarmos uma diminuta quantidade de estanho.

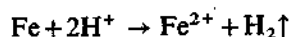
III.20 TERCEIRO GRUPO DE CATÍONS: FERRO (II) E (III), ALUMÍNIO, CROMO (III) E (VI), NÍQUEL, COBALTO, MANGANÊS (II) E (VII), E ZINCO

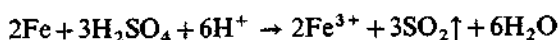
Reagente do grupo: sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada) na presença de amônia e cloreto de amônio ou solução de sulfeto de amônio.

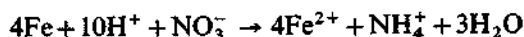
Reação do grupo: precipitados de cores diversas: sulfeto de ferro (II) preto, hidróxido de alumínio branco, hidróxido de cromo (III) verde, sulfeto de níquel preto, sulfeto de cobalto preto, sulfeto de manganês (II) rosa e sulfeto de zinco branco.

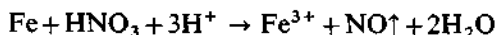
Os metais deste grupo não são precipitados pelos reagentes dos grupos I e II, mas todos são precipitados pelo gás sulfídrico, na presença do cloreto de amônio, a partir de soluções tornadas alcalinas pela amônia. Os metais, com exceção do alumínio e do cromo que são precipitados como hidróxidos devido à hidrólise completa dos sulfetos em solução aquosa, são precipitados como sulfetos. O ferro, alumínio e cromo (freqüentemente acompanhados de um pouco de manganês) também são precipitados como hidróxidos pela solução de amônia na presença de cloreto de amônio, enquanto os outros metais do grupo permanecem em solução e podem ser precipitados como sulfetos pelo gás sulfídrico. É, portanto, normal subdividir o grupo em grupo do ferro (ferro, alumínio e cromo) ou grupo III.A, e grupo do zinco (níquel, cobalto, manganês e zinco) ou grupo III.B.

III.21 FERRO, Fe (A_r = 55,85) — FERRO (II). O ferro, quimicamente puro, é um metal branco prateado, tenaz e dúctil. Funde a 1535°C. O metal comercial raramente é puro e, em geral, contém pequenas quantidades de carbureto, silicieto, fosfeto e sulfeto de ferro, e um pouco de grafite. Estes contaminantes exercem um papel importante na resistência de estruturas metálicas de ferro. O ferro pode ser magnetizado. O ácido clorídrico diluído ou concentrado e o ácido sulfúrico diluído o dissolvem, formando sais de ferro (II) e liberando hidrogênio.

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Fe + 2HCl \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^- + H_2\uparrow$$

O ácido sulfúrico concentrado a quente produz íons ferro (III) e dióxido de enxofre:

$$2Fe + 3H_2SO_4 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Com ácido nítrico diluído a frio, formam-se íons ferro (II) e íons amônio:

$$4Fe + 10H^+ + NO_3^- \rightarrow 4Fe^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

O ácido nítrico concentrado a frio torna o ferro *passivo;* neste estado, ele não reage com o ácido nítrico diluído nem desloca o cobre de seus sais em solução aquosa. O ácido nítrico 1+1 ou o ácido nítrico concentrado a quente dissolvem o ferro com liberação de monóxido de nitrogênio e íons ferro (III):

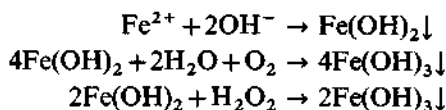
$$Fe + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

O ferro forma duas importantes séries de sais.

Os sais de *ferro (II),* ou ferrosos, são derivados do óxido de ferro (II), FeO. Em solução, contêm o catíon Fe^{2+} e normalmente possuem uma coloração verde-clara. Complexos por associação de íons e complexos quelatos, intensamente coloridos, são também comuns. Os íons ferro (II) são facilmente oxidados a ferro (III), sendo, portanto, agentes redutores fortes. Quanto menos ácida estiver a solução, tanto mais pronunciado será tal efeito; em meio neutro ou alcalino, até mesmo o oxigênio atmosférico oxidará os íons ferro (II). As soluções de ferro (II) devem, portanto, ser ligeiramente acidificadas, quando forem esticadas por tempo mais prolongado.

Os sais de *ferro (III),* ou férricos, são derivados do óxido de ferro (III), Fe_2O_3. Eles são mais estáveis que os sais de ferro (II). Em suas soluções estão presentes os catíons Fe^{3+}, de coloração amarelo-clara; se a solução contiver cloretos, a coloração tornar-se-á mais forte. Agentes redutores convertem o ferro (III) a ferro (II).

Reações dos íons ferro (II). Utilize uma solução recém-preparada de sulfato de ferro (II) 0,5M, $FeSO_4.7H_2O$, ou sulfato de amônio e ferro (II) (sal de Mohr, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$), acidificada com 50 ml de H_2SO_4M por litro, para o estudo destas reações.

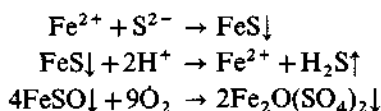
1. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco de hidróxido de ferro (II), $Fe(OH)_2$, em completa ausência de ar, insolúvel em excesso, mas solúvel em ácidos. Após exposição ao ar, o hidróxido de ferro (II) é rapidamente oxidado, produzindo, por fim, um precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ferro (III). Em condições normais, ele se apresenta como um precipitado verde sujo; a adição de peróxido de hidrogênio oxida-o imediatamente a hidróxido de ferro (III).

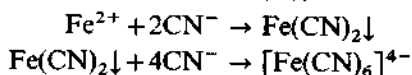
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$
$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$
$$2Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow$$

2. Solução de amônia: ocorre a precipitação do hidróxido de ferro (II) (cf. reação 1). Se, no entanto, houver um excesso de íons amônio, a dissociação do hidróxido de amônio será interrompida (Seção **I.15**) e a concentração de íons hidroxila diminuirá, de tal modo que o produto de solubilidade do hidróxido de ferro (II), $Fe(OH)_2$, não será atingido, não ocorrendo assim a precipitação. Observações semelhantes são aplicáveis aos outros elementos divalentes do grupo III: níquel, cobalto, zinco, manganês e também ao magnésio.

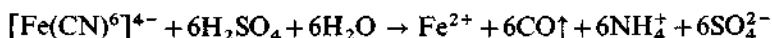
3. Gás sulfídrico: não ocorre precipitação em solução ácida, desde que a concentração do íon sulfeto, $[S^{2-}]$, seja insuficiente para exceder o produto de solubilidade do sulfeto de ferro (II). Se a concentração hidrogeniônica for

reduzida e a concentração do íon sulfeto proporcionalmente aumentada pela adição de solução de acetato de sódio, ocorrerá uma precipitação parcial do sulfeto de ferro (II) preto, FeS.

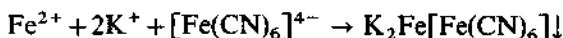
4. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado preto de sulfeto de ferro (II), FeS, prontamente solúvel em ácidos com liberação de gás sulfídrico. O precipitado úmido torna-se marrom por exposição ao ar, devido à sua oxidação a sulfato básico de ferro (III), $Fe_2O(SO_4)_2$:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$$
$$FeS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S\uparrow$$
$$4FeSO\downarrow + 9O_2 \rightarrow 2Fe_2O(SO_4)_2\downarrow$$

5. *Solução de cianeto de potássio* (VENENO): precipitado marrom amarelado de cianeto de ferro (II), solúvel em excesso de reagente, formando uma solução amarelo-clara de hexacianoferrato (II), ou ferrocianeto, $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

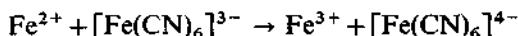
$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2\downarrow$$
$$Fe(CN)_2\downarrow + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

O íon hexacianoferrato (II), sendo um complexo, não apresenta as reações típicas do ferro (II) (Seções **I.31** a **I.33**). O ferro presente em tais soluções pode ser detectado, decompondo o íon complexo por ebulição com ácido sulfúrico concentrado *numa capela com boa ventilação,* devido à formação de monóxido de carbono (libera-se também ácido cianídrico, se houver cianeto de potássio em excesso):

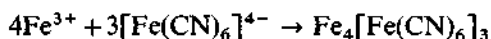
$$[Fe(CN)^6]^{4-} + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 6CO\uparrow + 6NH_4^+ + 6SO_4^{2-}$$

Uma amostra seca que contenha hexacianoferrato (II) alcalino decompõe-se pela combustão em carbureto de ferro, cianeto alcalino e nitrogênio. Dissolvendo-se o resíduo em ácido, pode-se detectar o ferro na solução (todas estas operações devem ser conduzidas na capela).

6. *Solução de hexacianoferrato (II) de potássio:* forma-se um precipitado branco de hexacianoferrato (II) de ferro (II) e potássio em completa ausência de ar:

$$Fe^{2+} + 2K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

em condições atmosféricas normais, forma-se um precipitado azul-pálido (reação 7).

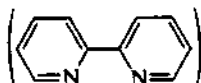
7. *Solução de hexacianoferrato (III) de potássio:* obtém-se um precipitado azul-escuro. Inicialmente, os íons hexacianoferrato (III) oxidam o ferro (II) a ferro (III), formando-se então o hexacianoferrato (II):

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

e estes íons se combinam, formando um precipitado denominado azul-de-turnbull:

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Observe que a composição desse precipitado é idêntica à do azul-da-prússia (cf. Seção **III.22**, reação 6). Anteriormente, foi mencionado que

sua composição era hexacianoferrato (III) de ferro (II), $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$; daí o nome diferente. A estrutura e composição idênticas do azul-de-turnbull e azul-da-prússia foram comprovadas recentemente pela espectroscopia de Mössbauer. O precipitado é decomposto por uma solução de hidróxido de sódio ou potássio, sendo precipitado o hidróxido de ferro (III).

8. *Solução de tiocianato de amônio:* não se obtém nenhuma coloração com os sais de ferro (II) puros (distinção dos íons ferro (III)).

9. *Reagente α,α′-dipiridila:*

forma um catíon divalente complexo $[Fe(C_5H_4N)_2]^{2+}$, de forte coloração vermelha, com sais de ferro (II) em soluções de ácidos minerais. O íon ferro (III) não reage. Outros íons metálicos reagem com o reagente em solução ácida, porém as intensidades das cores resultantes são tão esmaecidas que não interferem no teste, desde que seja assegurada a utilização de um excesso de reagente. Grandes quantidades de halogenetos e sulfatos reduzem a solubilidade do complexo ferro (II) dipiridila e pode ser formado um precipitado vermelho.

Trate 1 gota da solução de teste, ligeiramente acidificada, com 1 gota do reagente numa placa de toque: obtém-se uma coloração vermelha. Alternativamente, trate um papel de reação à gota (Whatman n.° 3 M.M., de primeira qualidade), previamente impregnado com o reagente e seco, com 1 gota da solução de teste: forma-se uma mancha vermelha ou rosa.

Sensibilidade: 0,3 μg de Fe^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 1 600 000.
Se quantidades apreciáveis de sais de ferro (III) estiverem presentes e quisermos investigar os traços de sais de ferro (II), é melhor realizar a reação num microcadinho revestido com parafina e mascarar os íons ferro (III), transformando-os em $[FeF_6]^{3-}$ pela adição de algumas gotas de solução de fluoreto de potássio.

O reagente é preparado, dissolvendo-se 0,01 g de α,α′-dipiridila em 0,5 ml de álcool ou em 0,5 ml de ácido clorídrico 0,1M.

10. *Reagente dimetilglioxima:* em solução amoniacal, forma-se a dimetilglioxima de ferro (II) solúvel, de cor vermelha. Os sais de ferro (III) não dão coloração, mas o níquel, cobalto e grandes quantidades de sais de cobre interferem e devem estar ausentes. O ensaio pode ser realizado na presença de cianeto de potássio, no qual a dimetilglioxima de níquel se dissolve (cf. Seção **III.27**, reação 8).

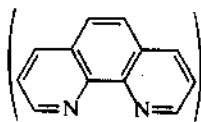
Misture 1 gota da solução de teste com um pequeno cristal de ácido tartárico; adicione 1 gota do reagente e, em seguida, 2 gotas de solução de amônia. Aparece uma coloração vermelha.

Sensibilidade: 0,04 μg de Fe^{2+}. *Concentração limite:* 1 em 125 000.

A coloração esmaece quando deixada em repouso, devido à oxidação do complexo de ferro (II).

Se quisermos detectar íons ferro (III) por meio deste ensaio, devemos inicialmente reduzi-los pelo cloreto de hidroxilamina.

O reagente consiste numa solução de dimetilglioxima a 1%, em álcool.

11. Reagente o-fenantrolina:

coloração vermelha devido à formação, em solução ligeiramente ácida, do catíon complexo $[Fe(C_{18}H_8N_2)_3]^{2+}$. O ferro (III) não apresenta reação e deve preliminarmente ser reduzido ao estado divalente, com hidrocloreto de hidroxilamina, se o reagente for usado para testar o ferro.

Coloque 1 gota da solução de teste, ligeiramente ácida, numa placa de toque e adicione 1 gota do reagente. Obtém-se uma coloração vermelha.

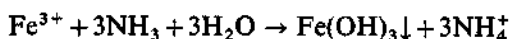
Concentração limite: 1 em 1 500 000.

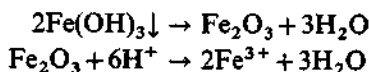
O reagente é uma solução aquosa de *o*-fenantrolina a 0,1%.

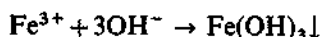
III.22 FERRO, Fe (A_r = 55,85) – FERRO (III). As características mais importantes do metal foram descritas na Seção **III.21**.

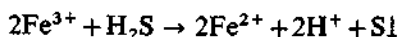
Reações dos íons ferro (III). Use uma solução 0,5M de cloreto de ferro (III), $FeCl_3.6H_2O$. A solução deve ser amarela límpida. Se passar para marrom, devido à hidrólise, deve-se adicionar algumas gotas de ácido clorídrico.

1. Solução de amônia: precipitado gelatinoso, marrom avermelhado, de hidróxido de ferro (III), $Fe(OH)_3$, insolúvel em excesso do reagente, mas solúvel em ácidos:

$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

O produto de solubilidade do hidróxido de ferro (III) é tão reduzido ($3,8 \times 10^{-38}$), que ocorre a precipitação completa, mesmo na presença de sais de amônio (distinção do ferro (II), níquel, cobalto, manganês, zinco e magnésio). A precipitação não ocorre na presença de certos ácidos orgânicos (cf. reação 8, mais adiante). O hidróxido de ferro (III) é convertido, por um forte aquecimento, em óxido de ferro (III); o óxido calcinado é dificilmente solúvel em ácidos diluídos, mas dissolve-se por ebulição prolongada com ácido clorídrico concentrado:

$$2Fe(OH)_3\downarrow \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ferro (III), insolúvel em excesso de reagente (distinção do alumínio e cromo):

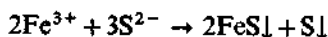
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

3. Gás sulfídrico: em solução acidificada, reduz os íons ferro (III) a ferro (II) e forma-se enxofre como um precipitado branco leitoso:

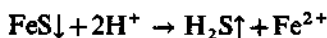
$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S\downarrow$$

Se uma solução neutra de cloreto de ferro (III) for adicionada a uma solução saturada de sulfeto de hidrogênio, recém-preparada, aparece inicial-

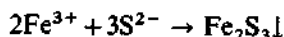
mente uma coloração azulada, seguida de precipitação do enxofre. A coloração azul é devida a uma solução coloidal de enxofre, de partículas de tamanho extremamente reduzido. Esta reação pode ser usada para testar se as soluções de sulfeto de hidrogênio são recentes.

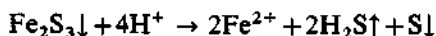
O enxofre, finamente distribuído, não pode ser filtrado com papéis de filtro normais. Levando-se à ebulição e adicionando-se à solução pedaços de papel de filtro, o precipitado coagula, possibilitando sua filtração.

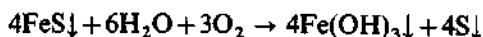
4. *Solução de sulfeto de amônio:* forma-se um precipitado preto de sulfeto de ferro (II) e enxofre:

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow 2FeS\downarrow + S\downarrow$$

O ácido clorídrico dissolve o precipitado preto de sulfeto de ferro (II), tornando-se visível a coloração branca do enxofre:

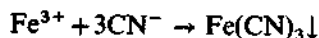
$$FeS\downarrow + 2H^{+} \rightarrow H_2S\uparrow + Fe^{2+}$$

A partir de soluções alcalinas, obtém-se o sulfeto de ferro (III) preto.

$$2Fe^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_3\downarrow$$

A acidificação com ácido clorídrico reduz os íons ferro (III) a ferro (II) e forma-se o enxofre:

$$Fe_2S_3\downarrow + 4H^{+} \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2S\uparrow + S\downarrow$$

O precipitado de sulfeto de ferro (II) úmido, quando exposto ao ar, é lentamente oxidado a hidróxido de ferro (III) marrom:

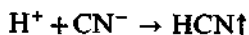
$$4FeS\downarrow + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 4S\downarrow$$

A reação é exotérmica. Em determinadas condições, pode ser produzido tanto calor que seque o precipitado, e o papel de filtro, com o enxofre finamente dividido, pegue fogo. Portanto, *os precipitados de sulfetos nunca devem ser atirados em cestas de lixo comuns,* devendo, de preferência, ser removidos em água corrente; somente o papel deve ser jogado fora.

5. *Cianeto de potássio* (VENENO): quando adicionado lentamente, produz um precipitado de cianeto de ferro (III), de coloração marrom avermelhada:

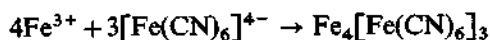
$$Fe^{3+} + 3CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_3\downarrow$$

Em excesso de reagente, o precipitado se dissolve, dando uma solução amarela, quando se formam íons hexacianoferrato (III):

$$Fe(CN)_3\downarrow + 3CN^{-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$

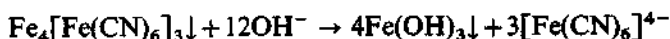
Tais reações devem ser conduzidas numa capela, visto que o ácido livre presente na solução de cloreto de ferro (III) forma gás cianídrico com o reagente.

$$H^{+} + CN^{-} \rightarrow HCN\uparrow$$

Os íons ferro (III) não podem ser detectados numa solução de hexacianoferrato (III) pelos processos comuns. O complexo deve ser inicialmente decomposto por evaporação com ácido sulfúrico concentrado ou por combustão de uma amostra sólida, como descrito para o hexacianoferrato (II) (cf. Seção **III.21**, reação 5).

6. Solução de hexacianoferrato (II) de potássio: precipitado de azul intenso de hexacianoferrato de ferro (III) (azul-da-prússia):

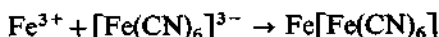
$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

(cf. Seção **III.21**, reação 7).

O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos, mas se decompõe em ácido clorídrico concentrado. Um grande excesso de reagente pode dissolvê-lo parcial ou totalmente, formando uma solução de intensa coloração azul. O hidróxido de sódio transforma a coloração do precipitado em vermelho, pela formação de óxido de ferro (III) e íons hexacianoferrato (II):

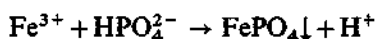
$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + 12OH^- \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Também o ácido oxálico dissolve o azul-da-prússia, formando uma solução azul; outrora, este processo foi utilizado para fabricar tintas de escrever.

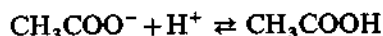
Se o cloreto de ferro (III) for adicionado a um excesso de hexacianoferrato (II) de potássio, forma-se um produto de composição $KFe[Fe(CN)_6]$. Este tende a formar soluções coloidais (azul-da-prússia solúvel) e não pode ser filtrado.

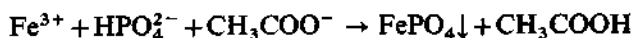
7. Hexacianoferrato (III) de potássio: coloração marrom, devido à formação de um complexo não dissociado de hexacianoferrato (III) de ferro (III):

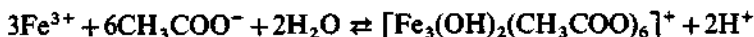
$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6]$$

Adicionando peróxido de hidrogênio ou um pouco de solução de cloreto de estanho (II), o hexacianoferrato (III) do composto é reduzido e precipita-se o azul-da-prússia.

8. Solução de hidrogenofosfato dissódico: forma-se um precipitado branco amarelado de fosfato de ferro (III):

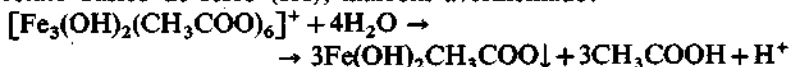
$$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} \rightarrow FePO_4\downarrow + H^+$$

A reação é reversível, porque se forma um ácido forte que dissolve o precipitado. É aconselhável adicionar uma pequena quantidade de acetato de sódio, que atua como tampão contra o ácido forte:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

O ácido acético formado nesta reação não dissolve o precipitado. A reação global, na presença do acetato de sódio, pode ser expressa por:

$$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} + CH_3COO^- \rightarrow FePO_4\downarrow + CH_3COOH$$

9. Solução de acetato de sódio: obtém-se uma coloração marrom avermelhada, atribuída à formação de um íon complexo com a seguinte composição $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+$. A reação

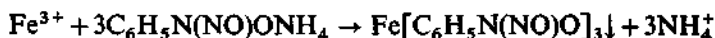
$$3Fe^{3+} + 6CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+ + 2H^+$$

conduz a um equilíbrio, porque se forma um ácido forte que decompõe o complexo. Se o reagente for adicionado em excesso, o acetato de sódio atua como tampão e a reação torna-se completa.

Se a solução for diluída e levada à ebulição, formar-se-á um precipitado de acetato básico de ferro (III), marrom avermelhado:

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+ + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 3CH_3COOH + H^+$$

O excesso de íons acetato atua novamente como tampão, permitindo que a reação seja completa.

As reações 8 e 9 são combinadas para a remoção do íon fosfato das soluções nas quais ele interfere no curso normal da análise (cf. Seção **V.13**).

10. Reagente cupferron, sal de amônio de nitrosofenilidroxilamina, $C_6H_5N(NO)ONH_4$: forma-se um precipitado marrom avermelhado na presença de ácido clorídrico:

$$Fe^{3+} + 3C_6H_5N(NO)ONH_4 \rightarrow Fe[C_6H_5N(NO)O]_3\downarrow + 3NH_4^+$$

O precipitado é solúvel em éter. É insolúvel em ácidos, mas pode ser decomposto pela amônia ou por hidróxidos alcalinos, formando precipitado de hidróxido de ferro (III).

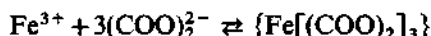
Prepara-se o reagente, dissolvendo-se 2 g de sólido em 100 ml de água destilada: não se conserva bem. Recomenda-se colocar um pouco de carbonato de amônio no frasco da solução; isto aumentará a estabilidade.

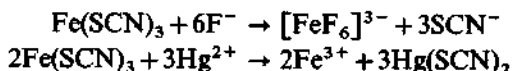
11. Solução de tiocianato de amônio: em solução ligeiramente ácida, forma-se uma intensa coloração vermelha (diferença dos íons ferro (II)), devida à formação de um complexo não dissociado de tiocianato de ferro (III):

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

Essa molécula não carregada pode ser extraída por éter ou álcool amílico. Além disso, também se forma uma série de complexos, tais como: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$ e $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ A composição do produto em solução aquosa depende principalmente das quantidades relativas de ferro e de tiocianato presentes. Fosfatos, arseniatos, boratos, iodatos, sulfatos, acetatos, oxalatos, tartaratos, citratos e os ácidos livres correspondentes interferem devido à formação de complexos estáveis com íons ferro (III).

Os ácidos orgânicos dibásicos formam íons complexos, do tipo:

$$Fe^{3+} + 3(COO)_2^{2-} \rightleftharpoons \{Fe[(COO)_2]_3\}$$

Os fluoretos e os íons mercúrio (II) branqueiam a cor, devido à formação do complexo mais estável de hexafluorferrato (III), $[FeF_6]^{3-}$, e do tiocianato de mercúrio (II) não dissociado:

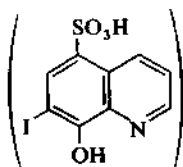
$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-$$
$$2Fe(SCN)_3 + 3Hg^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 3Hg(SCN)_2$$

Deve ser evitada a presença de nitrito, pois, em soluções ácidas, forma

o tiocianato de nitrosila NOSCN que produz uma coloração vermelha, que desaparece pelo aquecimento, semelhante àquela com ferro (III).

A reação adapta-se bem a um ensaio de toque e pode ser conduzida da seguinte maneira: coloque 1 gota da solução de teste numa placa de toque e adicione 1 gota de uma solução de tiocianato de amônio a 1%. Aparece uma intensa coloração vermelha.

Sensibilidade: 0,25 μg de Fe^{3+}. *Concentração limite:* 1 em 200 000.

Os sais coloridos, por exemplo, cobre, cromo, cobalto, níquel, reduzem a sensibilidade do ensaio.

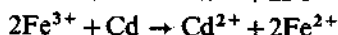
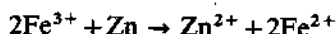
12. Ácido 7-iodo-8-hidroxiquinoleína-5-sulfônico (reagente ferron):

coloração verde ou azul esverdeada com sais de ferro (III) em soluções ligeiramente ácidas (pH=2,5-3,0). O ferro (II) não reage; somente o cobre interfere.

Coloque algumas gotas da solução de teste ligeiramente acidificada num microtubo e adicione 1 gota do reagente. Aparece uma coloração verde.

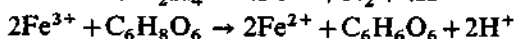
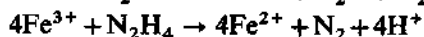
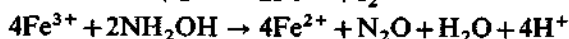
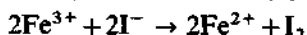
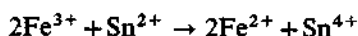
Sensibilidade: 0,5 μg. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

O reagente consiste numa solução aquosa de ácido 7-iodo-8-hidroxiquinoleína-5-sulfônico a 0,2%.

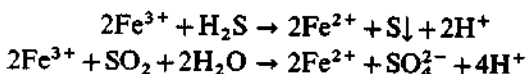
13. Redução dos íons ferro (III) a ferro (II): em solução ácida, isso pode ser realizado por vários agentes. O zinco ou cádmio metálicos ou seus amálgamas (isto é, ligas com mercúrio) também podem ser usados:

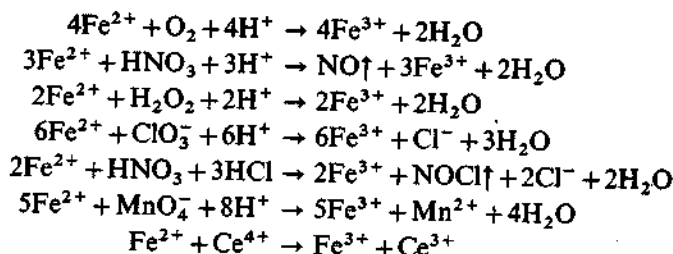
$$2Fe^{3+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$$
$$2Fe^{3+} + Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2Fe^{2+}$$

A solução, após a redução, conterá íons zinco ou cádmio, respectivamente. Em soluções ácidas, esses metais se dissolverão com liberação de hidrogênio; eles devem, portanto, ser removidos da solução tão logo a redução esteja completa.

O cloreto de estanho (II), o iodeto de potássio, o cloreto de hidroxilamina, o sulfato de hidrazina ou o ácido ascórbico também podem ser utilizados:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$
$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$
$$4Fe^{3+} + 2NH_2OH \rightarrow 4Fe^{2+} + N_2O + H_2O + 4H^+$$
$$4Fe^{3+} + N_2H_4 \rightarrow 4Fe^{2+} + N_2 + 4H^+$$
$$2Fe^{3+} + C_6H_8O_6 \rightarrow 2Fe^{2+} + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

sendo que o produto da redução pelo ácido ascórbico é o ácido dehidroascórbico.

O gás sulfídrico (cf. reação 3) e o dióxido de enxofre também reduzem o íon ferro (III):

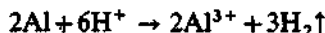
$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

14. Oxidação dos íons ferro (II) a ferro (III): a oxidação ocorre lentamente pela exposição ao ar. Uma oxidação rápida pode ser efetuada pelo ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrogênio, ácido clorídrico concentrado com clorato de potássio, água-régia, permanganato de potássio, dicromato de potássio e sulfato de cério (IV) em solução ácida.

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
$$3Fe^{2+} + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO\uparrow + 3Fe^{3+} + 2H_2O$$
$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$$
$$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$
$$2Fe^{2+} + HNO_3 + 3HCl \rightarrow 2Fe^{3+} + NOCl\uparrow + 2Cl^- + 2H_2O$$
$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

15. Ensaios diferenciais para íons ferro (II) e ferro (III): o ferro (II) pode ser detectado mais efetivamente com a α,α'-dipiridila (cf. reação 9, Seção **III.21**); o ensaio também é conclusivo na presença do ferro (III). Os *íons ferro (III)* podem ser detectados com solução de tiocianato de amônio (cf. reação 11). Devemos lembrar que mesmo as soluções recém-preparadas de sais de ferro (II) contêm ferro (III) e que o ensaio com tiocianato será positivo em sua presença. Se, no entanto, o ferro (III) for reduzido por um dos processos descritos na reação 13, o ensaio do tiocianato será negativo.

16. Ensaios por via seca: a) Ensaio do maçarico de sopro. Quando compostos de ferro são aquecidos sobre carvão com carbonato de sódio, formam-se partículas de ferro cinza metálico; normalmente, isso é difícil de ser observado, mas elas podem ser separadas do carvão por meio de um magneto.

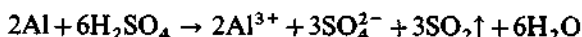
b) Pérola de bórax. Com uma pequena quantidade de ferro, a pérola é marrom amarelada enquanto quente, amarela quando fria, na chama oxidante, e verde-pálida na chama redutora; com quantidades maiores de ferro, a pérola é marrom avermelhada na chama oxidante.

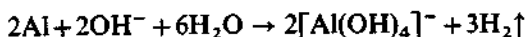
III.23 ALUMÍNIO, Al (A_r = 26,98). O alumínio é um metal branco, dúctil e maleável; seu pó é cinza. Funde a 659°C. Os objetos de alumínio expostos ao ar são oxidados na superfície, mas a camada de óxido protege o objeto de oxidação posterior. O ácido clorídrico diluído dissolve o metal facilmente, enquanto a dissolução no ácido sulfúrico ou nítrico diluídos é mais lenta.

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow$$

O processo de dissolução pode ser acelerado por adição de cloreto de mercúrio (II) à mistura. O ácido clorídrico concentrado também dissolve o alumínio:

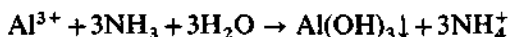
$$2Al + 6HCl \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2\uparrow + 6Cl^-$$

O ácido sulfúrico concentrado dissolve o alumínio com a liberação do dióxido de enxofre:

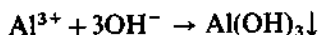
$$2Al + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

O ácido nítrico concentrado torna o metal passivo. Com hidróxidos alcalinos, forma-se uma solução de tetrahidroxialuminato:

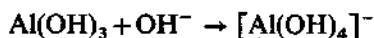
$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2\uparrow$$

O alumínio é trivalente em seus compostos. Os íons alumínio (Al^{3+}) formam sais incolores com aníons incolores. Seus halogenetos, nitrato e sulfato são solúveis em água; apresentam reações devido à hidrólise. O sulfeto de alumínio só pode ser preparado em estado seco, pois, em soluções aquosas, ele hidrolisa, formando o hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$. O sulfato forma sais duplos com sulfatos de catíons monovalentes, cristais de aparência atraente, chamados alumes.

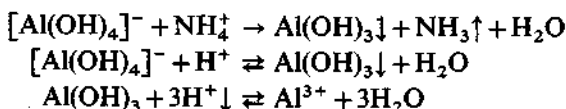
Reações dos íons alumínio (III). Empregue uma solução 0,33M de cloreto de alumínio, $AlCl_3$, ou uma solução 0,166M de sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3 . 16H_2O$, ou alume de potássio, $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, para o estudo destas reações.

1. Solução de amônio: precipitado branco, gelatinoso, de hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, ligeiramente solúvel em excesso do reagente. A solubilidade decresce na presença de sais de amônio, devido ao efeito do íon comum (Seção **I.27**). Uma fração pequena do precipitado passa para a solução como hidróxido de alumínio coloidal (sol de hidróxido de alumínio): o sol é coagulado fervendo a solução ou após adição de sais solúveis (por exemplo, cloreto de amônio), produzindo um precipitado de hidróxido de alumínio, conhecido como gel de hidróxido de alumínio. Para assegurar uma precipitação completa com solução de amônia, adicione solução de alumínio em ligeiro excesso e ferva a mistura até que o líquido desprenda um leve odor amoniacal. Quando recém-precipitado, ele se dissolve facilmente em ácidos e bases fortes, mas, após a fervura, torna-se escassamente solúvel:

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

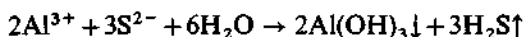
2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco de hidróxido de alumínio:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

O precipitado dissolve-se em excesso do reagente, formando íons tetrahidroxialuminato:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

A reação é reversível (Seção **I.28**), e qualquer reagente que reduza suficientemente a concentração do íon hidroxila faz com que a reação se processe da direita para a esquerda com a conseqüente precipitação do hidróxido de alumínio. Isso pode ser efetuado com uma solução de cloreto de amônio (a concentração do íon hidroxila é reduzida, devido à formação da base fraca de amônia, que pode ser facilmente removida como gás amoníaco por aquecimento) ou por adição de ácido. Neste último caso, um grande excesso de ácido ocasiona a redissolução do hidróxido de alumínio precipitado:

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow + H_2O$$
$$[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3H^+\downarrow \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O$$

A precipitação do hidróxido de alumínio por soluções de hidróxido de sódio e amônia não ocorre na presença de ácido tartárico, ácido cítrico, ácido sulfossalicílico, ácido málico, açúcares e outros compostos orgânicos hidroxilados, devido à formação de sais complexos solúveis. Estas substâncias orgânicas devem, portanto, ser decompostas por calcinação branda ou por evaporação com ácido sulfúrico ou nítrico concentrados, antes que o alumínio possa ser precipitado no curso normal da análise qualitativa.

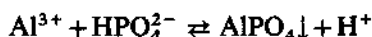
3. Solução de sulfeto de amônio: precipitado branco de hidróxido de alumínio:

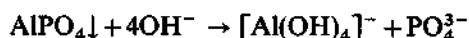
$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

As características do precipitado são as mesmas mencionadas na reação 2.

4. Solução de acetato de sódio: nenhum precipitado é obtido em soluções neutras frias, mas, fervendo com excesso de reagente, forma-se um precipitado volumoso de acetato básico de alumínio, $Al(OH)_2CH_3COO$:

$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH$$

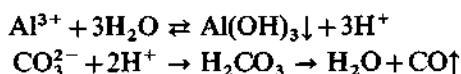
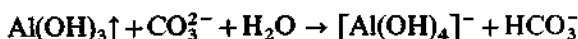
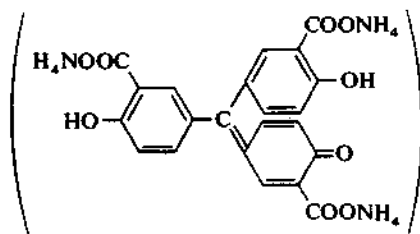
5. Solução de fosfato de sódio: precipitado branco, gelatinoso, de fosfato de alumínio:

$$Al^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows AlPO_4\downarrow + H^+$$

A reação é reversível; os ácidos fortes dissolvem o precipitado. Entretanto, o precipitado é insolúvel em ácido acético (diferença dos fosfatos de metais alcalino-terrosos, que são solúveis). O precipitado também pode ser dissolvido em hidróxido de sódio:

$$AlPO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^- + PO_4^{3-}$$

6. Solução de carbonato de sódio: precipitado branco de hidróxido de alumínio, porque o carbonato de sódio neutraliza o ácido liberado na hidrólise do alumínio, formando o dióxido de carbono:

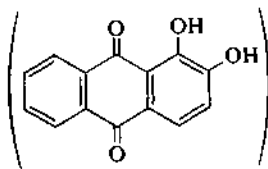
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$$
$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO\uparrow$$

O precipitado dissolve-se em excesso de reagente:

$$Al(OH)_3\uparrow + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow [Al(OH)_4]^- + HCO_3^-$$

7. Reagente "aluminon" (solução do sal de amônio do ácido aurino-tricarboxílico):

corante que é adsorvido pelo hidróxido de alumínio, resultando num complexo ou "laca" de adsorção vermelho brilhante. O ensaio é efetuado com o precipitado de hidróxido de alumínio obtido no curso normal da análise, pois alguns outros elementos interferem. Dissolva o hidróxido de alumínio precipitado em 2 ml de ácido clorídrico 2M, adicione 1 ml de solução de acetato de amônio 10M e 2 ml de solução aquosa do reagente a 0,1%. Agite, deixe repousar por 5 minutos, e adicione um excesso de solução amoniacal de carbonato de amônio para descorar o excesso de corante e lacas, devido a traços de hidróxido de cromo (III) e sílica. Obtém-se um precipitado (ou coloração) vermelho brilhante, persistente na solução alcalina.

O ferro interfere e por isso deve estar ausente. O cromo forma uma laca semelhante em solução de acetato, mas esta é rapidamente decomposta por adição de solução amoniacal de carbonato de amônio. O berílio dá uma laca semelhante àquela formada pelo alumínio. Os fosfatos, quando presentes em quantidades consideráveis, impedem a formação da laca. É, então, preferível precipitar o fosfato de alumínio por adição de solução de amônia; o precipitado resultante é redissolvido em ácido diluído, e a reação é efetuada normalmente.

O reagente é preparado dissolvendo 0,25 g de "aluminon" em 250 ml de água.

8. Reagente alizarina:

laca vermelha com hidróxido de alumínio.

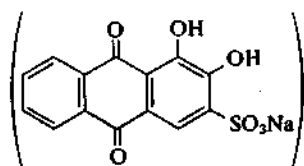
Embeba um papel de filtro quantitativo (ou de reação à gota) em uma solução alcoólica saturada de alizarina e seque-o. Coloque 1 gota da solução de teste ácida sobre o papel e mantenha-o sobre vapores de amônia até aparecer uma cor violeta (devida ao alizarinato de amônio). Na presença de

grandes quantidades de alumínio, a cor torna-se visível quase imediatamente. É preferível secar o papel a 100°C quando a cor violeta, devida ao alizarinato de amônio, desaparece, por causa de sua conversão em amônia e alizarina: a cor vermelha da laca de alizarina torna-se então claramente visível.

Sensibilidade: 0,15 µg de Al. *Concentração limite:* 1 em 333 000.

O ferro, cromo, urânio, tório, titânio e manganês interferem, mas isso pode ser evitado pelo uso de um papel previamente tratado com hexacianoferrato (II) de potássio. Os íons interferentes são assim "fixados" no papel como hexacianoferratos (II) insolúveis, e a solução de alumínio difunde-se mais para fora como um anel úmido. Adicionando 1 gota de solução alcoólica saturada de alizarina, expondo ao vapor de amônia e secando, forma-se um anel vermelho de laca de alumínio-alizarina ao redor do precipitado. O hexacianoferrato (II) de urânio, devido à sua natureza lodosa, tem a tendência de espalhar-se para fora da mancha e assim mascarar a laca de alumínio. Esta dificuldade é superada mergulhando o papel, após o tratamento com alizarina, em solução de carbonato de amônio, que dissolve o hexacianoferrato (II) de urânio.

9. *Reagente alizarina-S (ou alizarina sulfonato de sódio):*

O OH OH SO_3Na O

precipitado (ou laca) vermelho em solução amoniacal, moderadamente estável em ácido acético diluído.

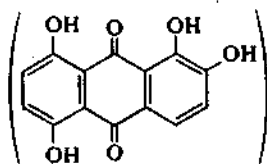
Coloque 1 gota da solução de teste (que tenha sido tratada com quantidade suficiente de solução de hidróxido de sódio M para dar o íon tetrahidroxialuminato $[Al(OH)_4]^-$) sobre uma placa de toque, adicione 1 gota do reagente e gotas de ácido acético, até que a cor violeta desapareça, e então adicione 1 gota em excesso. Surge um precipitado (ou coloração) vermelho.

Sensibilidade: 0,7 µg de Al. *Concentração limite:* 1 em 80 000.

Um ensaio em branco deve ser feito na solução de hidróxido de sódio. Os sais de Cu, Bi, Fe, Be, Zr, Ti, Co, Ce, terras raras, Zn, Th, U, Ca, Sr e Ba interferem.

O reagente consiste em uma solução aquosa de alizarina-S a 0,1%.

10. *Reagente quinalizarina (ou 1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona):*

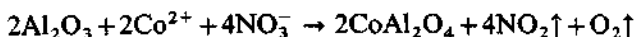
OH O OH OH OH O

precipitado (ou coloração) vermelho, sob as condições dadas abaixo.

Coloque 1 gota de solução de teste sobre o papel reagente; mantenha-o por um curto período de tempo sobre um frasco contendo solução de amônia concentrada e em seguida sobre ácido acético glacial, até que a cor azul (quinalizarinato de amônio), inicialmente formada, desapareça e o papel não umedecido recupere a cor marrom da quinalizarina livre. Forma-se uma mancha violeta avermelhada ou vermelha.

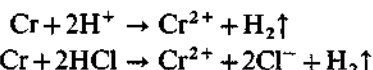
Sensibilidade: 0,005 μg de Al (gota de 0,1 ml). *Concentração limite:* 1 em 2 000 000.

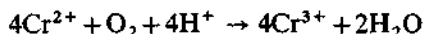
O papel reagente é preparado embebendo o papel de filtro quantitativo em uma solução obtida pela dissolução de 0,01 g de quinalizarina em 2 ml de piridina e então diluído com 18 ml de acetona.

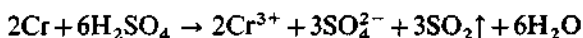
11. Ensaios por via seca (ensaio do maçarico de sopro): aquecendo os compostos de alumínio com carbonato de sódio sobre carvão vegetal em uma chama de maçarico, obtém-se um sólido branco infusível, que brilha quando aquecido. Se o resíduo for aquecido com 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e novamente aquecido, obtém-se uma massa azul infusível (azul-de--thenard, ou metaaluminato de cobalto). É importante não usar excesso de solução de nitrato de cobalto, pois isso produz o óxido de cobalto preto Co_3O_4 por calcinação, que mascara a cor do azul-de-thenard:

$$2Al_2O_3+2Co^{2+}+4NO_3^- \rightarrow 2CoAl_2O_4+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow$$

Um método alternativo para efetuar esse ensaio consiste em embeber um papel de filtro livre de cinzas em uma solução de um sal de alumínio, adicionar 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e então calcinar o papel de filtro em um cadinho; o resíduo é de cor azul.

III.24 CROMO, Cr (A_r = 51,996) – CROMO (III). O cromo é metal branco, cristalino e não consideravelmente dúctil ou maleável. Funde a 1765°C. O metal é solúvel em ácido clorídrico diluído ou concentrado. Na ausência de ar, formam-se íons cromo (II):

$$Cr+2H^+ \rightarrow Cr^{2+}+H_2\uparrow$$
$$Cr+2HCl \rightarrow Cr^{2+}+2Cl^-+H_2\uparrow$$

Na presença do oxigênio atmosférico, o cromo é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente:

$$4Cr^{2+}+O_2+4H^+ \rightarrow 4Cr^{3+}+2H_2O$$

O ácido sulfúrico diluído ataca o cromo lentamente, com a formação de hidrogênio. A quente, o ácido sulfúrico concentrado dissolve o cromo facilmente, formando íons cromo (III) e dióxido de enxofre:

$$2Cr+6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr^{3+}+3SO_4^{2-}+3SO_2\uparrow+6H_2O$$

O ácido nítrico, quer diluído quer concentrado, torna o cromo passivo, assim como o ácido sulfúrico concentrado e a água-régia, ambos a frio.

Em soluções aquosas, o cromo forma três tipos de íons; os cátions cromo (II) e (III) e o aníon cromato (e dicromato), no qual o cromo tem um estado de oxidação de +6.

O íon cromo (II) ou cromoso, Cr^{2+}, é derivado do óxido de cromo (II) CrO. Estes íons formam soluções de cor azul. Os íons cromo (II) são um tanto instáveis, já que são fortes agentes redutores — eles decompõem mesmo a água, lentamente, com a formação de hidrogênio. O oxigênio atmosférico oxida-os facilmente a íons cromo (III). Como são raramente encontrados em análise qualitativa inorgânica, não serão estudados aqui.

Os íons cromo (III) ou crômicos, Cr^{3+}, são estáveis e são derivados do trióxido de dicromo (ou trióxido de cromo Cr_2O_3). Em solução, eles são verdes ou violetas. Nas soluções verdes, o complexo pentaquomonoclorocromato (III), $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$, ou o complexo tetraquodiclorocromato, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, está presente (o cloreto pode ser substituído por um outro catíon monovalente), enquanto nas soluções violetas o íon hexaquocromato (III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, está presente. O sulfeto de cromo (III), assim como o sulfeto de alumínio, só pode ser preparado a seco; ele hidrolisa facilmente com água para formar o hidróxido de cromo (III) e o sulfeto de hidrogênio.

Nos aníons cromato CrO_4^{2-} ou dicromato $Cr^2O_7^{2-}$, o cromo é hexavalente com um estado de oxidação de +6. Estes íons são derivados do trióxido de cromo, CrO_3. Os íons cromato são amarelos, enquanto os dicromatos têm uma cor laranja. Os cromatos são facilmente transformados em dicromatos por adição de ácido:

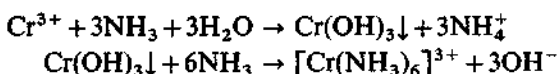
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

A reação é reversível. Em soluções neutras (ou alcalinas), o íon cromato é estável, enquanto, em soluções ácidas, os íons dicromato serão predominantes. Os íons cromato e dicromato são agentes oxidantes fortes. Suas reações serão tratadas quando do estudo das reações dos aníons.

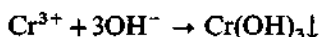
Reações dos íons cromo (III). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,33M de cloreto de cromo (III), $CrCl_3 . 6H_2O$, ou uma solução 0,166M de sulfato de cromo (III), $Cr_2(SO_4)_3 . 15H_2O$.

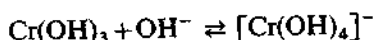
1. Solução de amônia: precipitado gelatinoso, verde cinzento a azul cinzento, de hidróxido de cromo (III), $Cr(OH)_3$, levemente solúvel em excesso do precipitante, formando, a frio, uma solução violeta ou rosa, contendo o íon complexo hexaminocromato (III); fervendo a solução, o hidróxido de cromo precipita. Por isso, para a completa precipitação do cromo como hidróxido, é essencial que a solução esteja fervendo e o excesso de solução aquosa de amônia seja evitado:

$$Cr^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

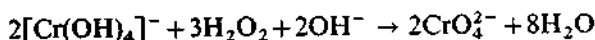
$$Cr(OH)_3\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^-$$

Na presença de íons acetato e na ausência de outros íons metálicos trivalentes, o hidróxido de cromo (III) não é precipitado. A precipitação do hidróxido de cromo (III) é também impedida por tartaratos e citratos.

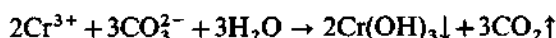
2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado de hidróxido de cromo (III):

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

A reação é reversível; por adição de ácidos, o precipitado dissolve-se. Em excesso de reagente, o precipitado dissolve-se facilmente, sendo formados íons tetrahidroxicromato (III), ou íons cromito:

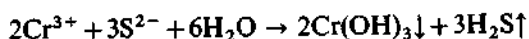
$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Cr(OH)_4]^-$$

A solução é verde. Esta reação é reversível; por (leve) acidificação e também fervendo, o hidróxido de cromo (III) precipita-se novamente.

Adicionando peróxido de hidrogênio a uma solução alcalina de tetrahidroxicromato (III), obtém-se uma solução amarela, devido à oxidação do cromo (III) a cromato:

$$2[Cr(OH)_4]^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

Após a decomposição do excesso de peróxido de hidrogênio por ebulição, os íons cromato podem ser identificados na solução por uma de suas reações (cf. Seção **IV.33**).

3. *Solução de carbonato de sódio:* precipitado de hidróxido de cromo (III):

$$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

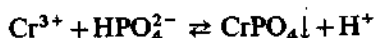
4. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado de hidróxido de cromo (III):

$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

5. *Solução de acetato de sódio:* nenhum precipitado, mesmo por ebulição da solução.

Na presença de consideráveis quantidades de sais de ferro e alumínio, o precipitado de acetatos básicos obtidos por ebulição contém o acetato básico $Cr(OH)_2 . CH_3COO$. Se o cromo estiver presente em excesso, somente uma fração de todos os metais será precipitada como acetatos básicos, enquanto o alumínio, ferro e cromo permanecerão no filtrado. O método do acetato básico de eliminação de fosfato (Seção **V.13**) é, portanto, incerto na presença de uma grande concentração de cromo.

A precipitação do hidróxido de cromo (III) é evitada pela presença de certos compostos orgânicos na solução (veja alumínio, Seção **V.13**).

6. *Solução de fosfato de sódio:* precipitado verde de fosfato de cromo (III):

$$Cr^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftarrows CrPO_4\downarrow + H^+$$

O precipitado é solúvel em ácidos minerais, mas é praticamente insolúvel em ácido acético diluído a frio.

7. *Ensaio do cromato:* os íons cromo (III) podem ser oxidados a cromato, de várias maneiras:

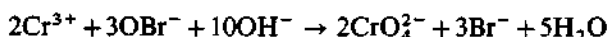
a) Adicionando um excesso de hidróxido de sódio a um sal de cromo (III), seguido de alguns mililitros de peróxido de hidrogênio a 6% (20 volumes) (cf. reação 2). O excesso de peróxido de hidrogênio pode ser removido, fervendo a mistura por alguns minutos.

Nota: outrora, o peróxido de sódio era empregado para efetuar essa oxidação. O peróxido de sódio deve ser adicionado à solução fria; em solução quente, ele reage quase explosivamente. O uso do peróxido de sódio não é recomendado.

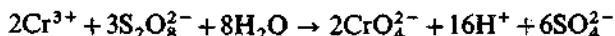
b) Na experiência *a*, o peróxido de hidrogênio pode ser substituído por um pouco de perborato de sódio sólido, $NaBO_3.4H_2O$. Os íons perborato, quando hidrolisados, formam peróxido de hidrogênio. Em meio alcalino, esta reação pode ser escrita como:

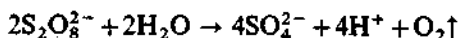
$$BO_3^- + 2OH^- \rightarrow BO_3^{3-} + H_2O_2$$

c) A oxidação pode ser efetuada com água de bromo em solução alcalina (isto é, por hipobromito):

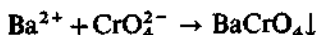
$$2Cr^{3+} + 3OBr^- + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 3Br^- + 5H_2O$$

O excesso de bromo pode ser eliminado por adição de fenol, que dá o tribromofenol.

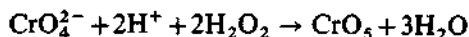
d) Em solução ácida, os íons cromo (III) podem ser oxidados pelo persulfato de potássio (ou amônio):

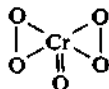
$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 6SO_4^{2-}$$

Uma gota de nitrato de prata diluído deve ser adicionada para acelerar a reação. Os íons prata atuam como catalisadores; a ação catalítica é devida à formação transitória de prata (III), Ag^{3+}. Os halogenetos devem estar ausentes; eles podem ser removidos facilmente, evaporando a solução com ácido sulfúrico concentrado até aparecer vapores de trióxido de enxofre. Após o resfriamento, a solução pode ser diluída e o teste efetuado. O excesso de persulfato pode ser decomposto por ebulição:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4H^+ + O_2\uparrow$$

8. Identificação do cromo após oxidação a cromato: tendo efetuado a oxidação com um dos métodos descritos na reação 7, os íons cromato podem ser identificados com um dos seguintes ensaios:

a) Ensaio de cloreto de bário. Após acidificar a solução com ácido acético e adicionar solução de cloreto de bário, forma-se um precipitado amarelo de cromato de bário:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

b) Ensaio de peróxido de cromo (peróxido de cromo, ácido peroxicrômico). Acidificando a solução com ácido sulfúrico diluído, adicionando 2-3 ml de éter ou álcool amílico à mistura e finalmente peróxido de hidrogênio, forma-se uma coloração azul, que pode ser extraída da fase orgânica por agitação branda. Durante a reação, forma-se o pentóxido de cromo:

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ + 2H_2O_2 \rightarrow CrO_5 + 3H_2O$$

O pentóxido de cromo tem a seguinte estrutura:

```
O     O
| \  / |
|  Cr  |
| /‖ \ |
O  ‖  O
   O
```

Devido aos dois grupos peróxido, o composto é freqüentemente chamado peróxido de cromo. O nome ácido peroxicrômico é menos apropriado, porque o composto não contém hidrogênio. Em solução aquosa, a cor azul enfraquece rapidamente, pois o pentóxido de cromo decompõe-se em cromo (III) e oxigênio:

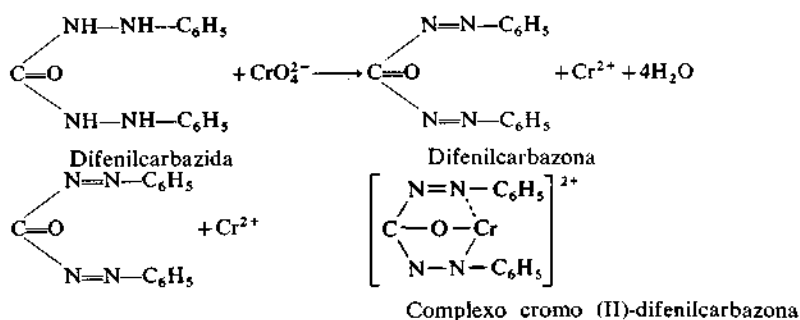
$$4CrO_5 + 12H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 7O_2\uparrow + 6H_2O$$

c) Ensaio de difenilcarbazida. Em solução de ácido mineral diluído, a difenilcarbazida produz uma cor violeta solúvel, que é um ensaio característico para cromo. Durante a reação, o cromato é reduzido a cromo (II), formando-se a difenilcarbazona; esses produtos de reação, por sua vez, produzem um complexo com a cor característica:

$$C{=}O(NH{-}NH{-}C_6H_5)_2 + CrO_4^{2-} \longrightarrow C{=}O(N{=}N{-}C_6H_5)_2 + Cr^{2+} + 4H_2O$$

Difenilcarbazida — Difenilcarbazona

$$C{=}O(N{=}N{-}C_6H_5)_2 + Cr^{2+} \longrightarrow \left[\begin{matrix} N{=}N{-}C_6H_5 \\ C{-}O{-}Cr \\ N{-}N{-}C_6H_5 \end{matrix}\right]^{2+}$$

Complexo cromo (II)-difenilcarbazona

A reação pode ser aplicada como um ensaio à gota para cromo; neste caso, a oxidação preliminar a cromato também pode ser feita sobre a placa de toque.

Coloque 1 gota da solução de teste em ácido mineral sobre uma placa de toque, pingue 1 gota de água de bromo saturada, seguida de 2-3 gotas de hidróxido de potássio 2M (a solução deve ser alcalina ao tornassol). Misture completamente, adicione um cristal de fenol, 1 gota do reagente difenilcarbazida e ácido sulfúrico M, gota a gota, até desaparecer a cor vermelha (da reação entre a difenilcarbazida e o álcali). Obtém-se uma coloração violeta azulada.

Sensibilidade: 0,25 μg de Cr. *Concentração limite:* 1 em 2 000 000.

Os sais de cobre, manganês, níquel e cobalto interferem nesse processo, devido à sua precipitação por álcali.

Alternativamente, misture 1 gota da solução de teste acidificada sobre uma placa de toque com 2 gotas de solução 0,1M de persulfato de potássio e 1 gota de solução 0,1M de nitrato de prata, e deixe repousar por 2-3 minutos. Adicione 1 gota do reagente difenilcarbazida. Forma-se uma coloração violeta ou vermelha.

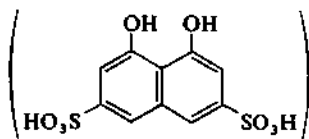
Sensibilidade: 0,8 μg de Cr. *Concentração limite*: 1 em 600 000.

Os íons manganês interferem (oxidados a permanganato), como também os sais de Hg (II), molibdatos e vanadatos, que dão compostos de cor azul para violeta com o reagente em solução ácida. A influência dos molibdatos pode ser eliminada por adição de solução de ácido oxálico, formando, deste modo, o complexo $H_2[MoO_3(C_2O_4)]$.

O reagente consiste em uma solução de difenilcarbazida a 1% em álcool.

d) Ensaio do ácido cromotrópico. O ácido 1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico (ou ácido cromotrópico):

OH OH

HO_3S SO_3H

dá uma coloração vermelha (por transparência) com um cromato alcalino na presença de ácido nítrico. Os sais de cromo (III) podem ser oxidados com o peróxido de hidrogênio e álcali a cromato e então acidificados com ácido nítrico, antes de efetuar o ensaio. O ácido nítrico serve para eliminar a influência do Fe, U e Ti, que, do contrário, interferem.

Coloque 1 gota da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro, adicione 1 gota do reagente, 1 gota de ácido nítrico diluído (1:1) e dilua para cerca de 2 ml. Os cromatos dão uma coloração vermelha: esta é melhor observada com uma luz branca atrás do tubo.

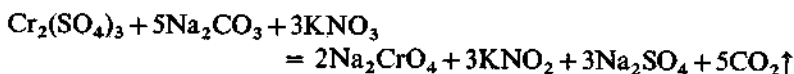
O reagente consiste em uma solução saturada de ácido cromotrópico em água.

Concentração limite: 1 em 5 000.

9. *Ensaios por via seca:* a) Ensaio do maçarico de sopro. Todos os compostos de cromo, quando aquecidos com carbonato de sódio sobre carvão vegetal, produzem uma massa verde infusível de óxido de cromo (III), Cr_2O_3.

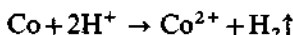
b) Pérola de bórax. A pérola de bórax colore-se de verde, tanto na chama oxidante como na chama redutora, mas não é muito característica.

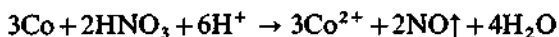
c) Fusão com carbonato de sódio e nitrato de potássio, em uma alça de fio de platina ou sobre uma lâmina de platina ou sobre a tampa de um cadinho de níquel, resulta na formação de uma massa amarela de cromato alcalino:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 5Na_2CO_3 + 3KNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 3Na_2SO_4 + 5CO_2\uparrow$$

III.25 OXIANÍONS DOS METAIS DO GRUPO III: CROMATO E PERMANGANATO. Os oxianíons de certos metais do grupo III, como cromato CrO_4^{2-} (e dicromato $Cr_2O_7^{2-}$) e permanganato MnO_4^-, são reduzidos pelo sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico), em meio ácido clorídrico, a íons cromo (III) e manganês (II), respectivamente. No decorrer da análise sistemática de uma amostra desconhecida (cf. capítulo V), esses aníons serão convertidos nos catíons correspondentes do grupo III, quando o processo de separação alcançar este estágio. Se, portanto, o cromo (III) e/ou manganês (II) forem detectados, o estado de oxidação inicial destes metais deve ser testado na amostra original.

As reações desses íons são descritas no capítulo IV; as dos cromatos e dicromatos na Seção **IV.33**; e as reações dos permanganatos na Seção **IV.34.**

III.26 COBALTO, Co (A_r = 58,93). O cobalto é um metal de cor cinza-aço, levemente magnético. Funde a 1490°C. O metal dissolve-se facilmente em ácidos minerais diluídos:

$$Co + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + H_2\uparrow$$

A dissolução em ácido nítrico é acompanhada pela formação de óxido de nitrogênio:

$$3Co + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Co^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Em soluções aquosas, o cobalto está normalmente presente como íon cobalto (II), Co^{2+}; às vezes, especialmente em complexos, o íon cobalto (III), Co^{3+}, é encontrado. Estes dois íons são provenientes dos óxidos CoO e Co_2O_3, respectivamente. O óxido de cobalto(II)—cobalto(III), Co_3O_4, também é conhecido.

Em soluções aquosas de compostos de cobalto (II), os íons vermelhos Co^{2+} estão presentes. Os compostos anidros ou não dissociados de cobalto (II) são azuis. Se a dissociação dos compostos de cobalto for impedida, a solução torna-se gradualmente azul.

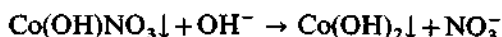
Os íons cobalto (III) Co^{3+} são instáveis, mas seus complexos são estáveis tanto em solução como na forma seca. Os complexos de cobalto (II) podem ser facilmente oxidados a complexos de cobalto (III).

Reações dos íons cobalto (II). As reações dos íons cobalto (II) podem ser estudadas com uma solução 0,5M de cloreto de cobalto (II), $CoCl_2.6H_2O$, ou nitrato de cobalto (II), $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

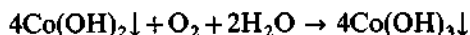
1. Solução de hidróxido de sódio: a frio, precipita um sal básico azul:

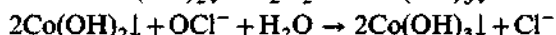
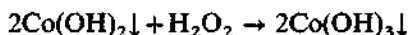
$$Co^{2+} + OH^- + NO_3^- \rightarrow Co(OH)NO_3\downarrow$$

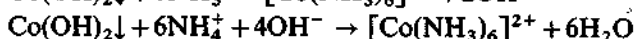
Aquecendo com excesso de álcali (ou, às vezes, simplesmente com a adição de excesso de reagente), o sal básico é transformado em um precipitado rosa de hidróxido de cobalto (II):

$$Co(OH)NO_3\downarrow + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + NO_3^-$$

Parte do precipitado, contudo, passa para a solução.

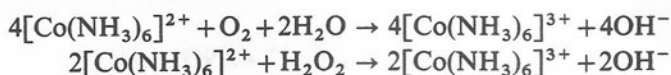
O hidróxido é lentamente transformado, por exposição ao ar, em hidróxido de cobalto (III), marrom-escuro:

$$4Co(OH)_2\downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

A transformação ocorre mais rapidamente, se for adicionado um agente oxidante, como hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio:

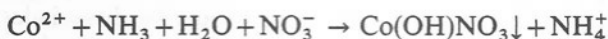
$$2Co(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow$$
$$2Co(OH)_2\downarrow + OCl^- + H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + Cl^-$$

O hidróxido de cobalto (II) precipitado é facilmente solúvel em amônia ou soluções concentradas de sais de amônio, desde que o licor-mãe seja alcalino:

$$Co(OH)_2\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$
$$Co(OH)_2\downarrow + 6NH_4^+ + 4OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

A solução marrom amarelada de íons hexaminocobaltato (II) passa lentamente para vermelho-castanho, se for exposta ao ar; o peróxido de hidro-

gênio oxida o íon complexo mais rapidamente a íons hexaminocobaltato (III):

$$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$$
$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2OH^-$$

Na presença de sais de amônio, os hidróxidos alcalinos não precipitam o hidróxido de cobalto (II). O mesmo é válido para soluções contendo citratos ou tartaratos.

2. *Solução de amônia:* na ausência de sais de amônio, pequenas quantidades de amônia precipitam o sal básico como na reação 1:

$$Co^{2+} + NH_3 + H_2O + NO_3^- \rightarrow Co(OH)NO_3\downarrow + NH_4^+$$

O excesso do reagente dissolve o precipitado, formando íons hexaminocobaltato (II):

$$Co(OH)NO_3\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + NO_3^- + OH^-$$

A precipitação do sal básico não ocorre absolutamente, se quantidades maiores de íons amônio estão presentes, mas o complexo é formado em um estágio. Sob tais condições, o equilíbrio

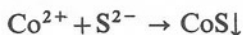
$$Co^{2+} + 6NH_4^+ \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H^+$$

tende a se deslocar para a direita, por eliminação dos íons hidrogênio pela amônia:

$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

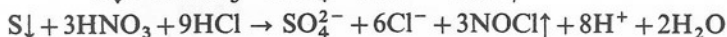
As características do precipitado e do complexo são idênticas às descritas na reação 1.

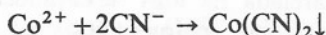
3. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado preto de sulfeto de cobalto (II) de solução neutra ou alcalina:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácidos clorídrico ou acético diluídos (embora a precipitação não ocorra em tal meio). O ácido nítrico concentrado, a quente, ou a água-régia dissolvem o precipitado, restando enxofre branco:

$$3CoS\downarrow + 2NHO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Co^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$CoS\downarrow + HNO_3 + 3HCl \rightarrow Co^{2+} + S\downarrow + NOCl\uparrow + 2Cl^-$$

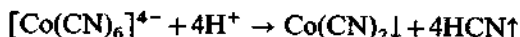
Por aquecimento mais prolongado, a mistura vai clareando, devido à oxidação do enxofre a sulfato:

$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \quad 2NO\uparrow$$
$$S\downarrow + 3HNO_3 + 9HCl \rightarrow SO_4^{2-} + 6Cl^- + 3NOCl\uparrow + 8H^+ + 2H_2O$$

4. *Solução de cianeto de potássio* (VENENO): precipitado marrom avermelhado de cianeto de cobalto (II):

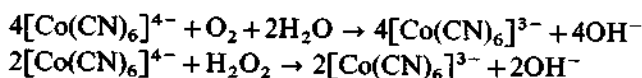
$$Co^{2+} + 2CN^- \rightarrow Co(CN)_2\downarrow$$

O precipitado dissolve-se em excesso de reagente; forma-se uma solução marrom de hexacianocobaltato (II):

$$Co(CN)_2\downarrow + 4CN^- \rightarrow [Co(CN)_6]^{4-}$$

Acidificando *a frio* com ácido clorídrico diluído, o precipitado reaparece:

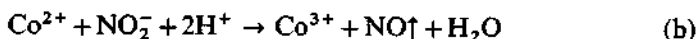
$$[Co(CN)_6]^{4-} + 4H^+ \rightarrow Co(CN)_2\downarrow + 4HCN\uparrow$$

A experiência deve ser efetuada em uma capela com boa ventilação.

Se a solução marrom for fervida por um período mais demorado em contato com ar, ou se for adicionado peróxido de hidrogênio e a solução aquecida, ela se tornará amarela, devido aos íons hexacianocobaltato (III) formados:

$$4[Co(CN)_6]^{4-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Co(CN)_6]^{3-} + 4OH^-$$
$$2[Co(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(CN)_6]^{3-} + 2OH^-$$

5. *Solução de nitrito de potássio:* precipitado amarelo de hexanitritocobaltato (III) de potássio, $K_3[Co(NO_2)_6].3H_2O$:

$$Co^{2+} + 7NO_2^- + 2H^+ + 3K^+ \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + H_2O \quad \text{(a)}$$

Essa reação ocorre em dois estágios. Primeiro, o nitrito oxida o cobalto (II) a cobalto (III):

$$Co^{2+} + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow Co^{3+} + NO\uparrow + H_2O \quad \text{(b)}$$

então, os íons cobalto (III) reagem com os íons nitrito e potássio:

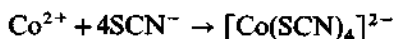
$$Co^{3+} + 6NO_2^- + 3K^+ \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6] \quad \text{(c)}$$

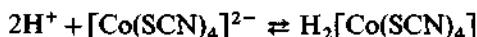
Somando as reações (b) e (c), obteremos a reação (a).

O ensaio pode ser efetuado mais convenientemente como se segue: adicione ácido acético a uma solução neutra de cobalto (II) e então uma solução saturada de nitrito de potássio recém-preparada. Se a concentração de cobalto (II) na solução de teste for suficiente, o precipitado aparecerá imediatamente. Do contrário, a mistura deve ser ligeiramente aquecida ou as paredes do recipiente ser friccionadas com um bastão de vidro.

A reação também é característica para íons potássio e para íons nitrito. Os íons níquel não reagem, se o ácido acético estiver presente.

6. *Ensaio de tiocianato de amônio (reação de Vogel):* adicionando alguns cristais de tiocianato de amônio a uma solução neutra ou ácida de cobalto (II), aparece uma cor azul, devida à formação de íons tetratiocianatocobaltato (II):

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Se álcool amílico, ou éter, for adicionado, forma-se o ácido livre $H_2[Co(SCN)_4]$ e dissolvido pelo solvente orgânico (distinção do níquel). O ensaio torna-se mais sensível, se a solução for acidificada com ácido clorídrico concentrado, quando o equilíbrio

$$2H^+ + [Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftarrows H_2[Co(SCN)_4]$$

tende para a formação do ácido livre, o qual pode então ser extraído com álcool amílico ou éter.

A interferência de íons ferro (III) pode ser eliminada por adição de um pouco de fluoreto de potássio. O complexo incolor hexafluorferrato (III), $[FeF_6]^{3-}$, não interfere. Alternativamente, o ferro (III) pode ser reduzido com tiossulfato de sódio ou ácido ascórbico (alguns mililitros de uma solução 0,1M de um ou outro), e os íons ferro (II), formados na redução, não mais interferem.

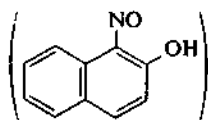
A reação pode ser empregada sob a forma de uma análise de toque como se segue. Sobre uma placa de toque, misture 1 gota da solução de teste com 5 gotas de solução saturada de tiocianato de amônio em acetona. Aparece uma coloração verde a azul.

Sensibilidade: 0,5 µg de Co. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

Se o ferro estiver presente, misture 1-2 gotas da solução de teste, ligeiramente ácida, com alguns miligramas de fluoreto de amônio ou de sódio sobre uma placa de toque e então adicione 5 gotas de solução saturada de tiocianato de amônio em acetona. Produz-se uma coloração azul.

Sensibilidade: 1 µg de Co na presença de 100 vezes a quantidade de Fe. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

7. *Reagente α-nitroso-β-naftol:*

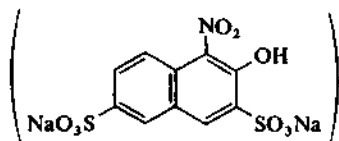
(NO, OH)

precipitado marrom avermelhado, de cobalto(III)-nitroso-β-naftol $Co(C_{10}H_6O_2N)_3$ (um quelato complexo), ligeiramente impuro, em solução acidificada com ácido clorídrico diluído ou ácido acético diluído: o precipitado pode ser extraído por tetracloreto de carbono, resultando numa solução cor de vinho tinto. O precipitado é formado também por sais de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), níquel e uranilo no grupo III. O complexo níquel é solúvel em ácido clorídrico diluído; o ferro (III) torna-se inócuo por adição de fluoreto de sódio; o uranilo de ferro pode ser removido, como fosfato de uranilo, por solução de fosfato de amônio. O cobre, mercúrio (II), paládio e muitos outros metais interferem. A reação pode, contudo, ser usada como uma prova confirmatória para cobalto dentro dos íons do grupo III.

O reagente consiste em uma solução a 1% de α-nitroso-β-naftol em ácido acético a 50% ou em etanol ou em acetona.

A técnica para usar a reação como ensaio de toque é como se segue. Coloque 1 gota da solução de teste, fracamente ácida, sobre um papel de reação à gota e adicione 1 gota do reagente. Produz-se uma mancha marrom.

Sensibilidade: 0,05 µg de Co. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

8. *Reagente 1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3: 6-dissulfonato de sódio (sal nitroso-R):*

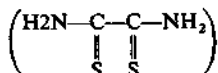
(NO_2, OH, NaO_3S, SO_3Na)

forte coloração vermelha. O ensaio é efetuado na presença de níquel; o estanho e o ferro interferem e por isso devem ser removidos. A coloração produzida pelo ferro é evitada por adição de um fluoreto alcalino.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra (tamponada com acetato de sódio) sobre uma placa de toque e adicione 2-3 gotas do reagente. Obtém-se uma coloração vermelha.

Concentração limite: 1 em 500 000.

O reagente consiste em uma solução a 1% de sal nitroso-R em água.

9. Reagente ácido rubeânico (ou ditiooxamida):

$$\left(H2N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH_2\right)$$

precipitado marrom amarelado. Sob condições semelhantes, os sais de níquel e cobre dão precipitados azul e preto, respectivamente (Seção **III.10**). Grandes quantidades de sais de amônio reduzem a sensibilidade.

Coloque 1 gota da solução de teste sobre um papel de reação à gota, mantenha-o em vapor de amônia e então adicione 1 gota do reagente. Forma-se uma mancha ou anel marrom.

Sensibilidade: 0,03 µg de Co. *Concentração limite:* 1 em 660 000.

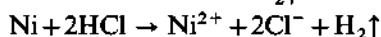
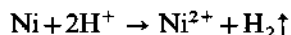
O reagente consiste em uma solução a 0,5% de ácido rubeânico em álcool.

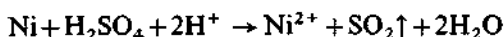
10. Ensaios por via seca: a) Ensaio do maçarico de sopro. Todos os compostos de cobalto, quando calcinados com carbonato de sódio sobre carvão vegetal, dão pérolas de cobalto de cor cinza, ligeiramente metálicas. Se estas forem removidas, colocadas sobre um papel de filtro e dissolvidas por adição de algumas gotas de ácido nítrico diluído, e adicionadas algumas gotas de ácido clorídrico concentrado, e secado o papel de filtro, este se tornará azul, devido ao cloreto de cobalto produzido.

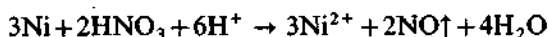
b) Pérola de bórax. Este ensaio dá uma pérola azul, na chama oxidante e na redutora. Forma-se o metaborato de cobalto $Co(BO_2)_2$ ou o sal complexo $Na_2Co(BO_2)_4$. A presença de uma grande quantidade de níquel não interfere.

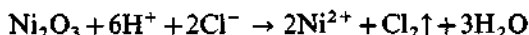
III.27 NÍQUEL, Ni (A_r = 58,71). O níquel é um metal duro, branco, prateado, dúctil, maleável e muito tenaz. Funde a 1455°C. É ligeiramente magnético.

O ácido clorídrico (diluído e/ou concentrado) e o ácido sulfúrico diluído dissolvem o níquel com formação de hidrogênio:

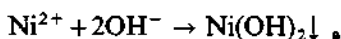
$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Ni + 2HCl \rightarrow Ni^{2+} + 2Cl^- + H_2\uparrow$$

Estas reações são aceleradas, se a solução for aquecida. O ácido sulfúrico concentrado a quente dissolve o níquel com formação de dióxido de enxofre:

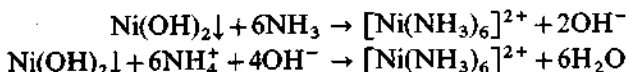
$$Ni + H_2SO_4 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

O ácido nítrico diluído e concentrado dissolve facilmente o níquel a frio:

$$3Ni + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Ni^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Os sais de níquel (II) estáveis são derivados do óxido de níquel (II), NiO, que é uma substância verde. Os sais dissolvidos de níquel (II) são verdes, devido à cor do complexo hexaquoniquelato (II), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$; em resumo, estes serão considerados simplesmente como íon níquel (II), Ni^{2+}. Existe também o óxido de níquel (III), Ni_2O_3, preto pardacento, mas este se dissolve em ácidos, formando íons níquel (II). Com ácido clorídrico diluído, essa reação produz cloro gasoso:

$$Ni_2O_3 + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Ni^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Reações dos íons níquel (II). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,5M de sulfato de níquel, $NiSO_4 . 7H_2O$, ou cloreto de níquel, $NiCl_2 . 6H_2O$.

1. Solução de hidróxido de sódio: precipitado verde de hidróxido de níquel (II):

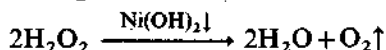
$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. Na presença de tartarato ou citrato, não ocorre nenhuma precipitação, devido à formação do complexo. A amônia dissolve o precipitado; na presença de excesso de hidróxido alcalino, os sais de amônio também dissolverão o precipitado:

$$Ni(OH)_2\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$
$$Ni(OH)_2\downarrow + 6NH_4^+ + 4OH^- \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

A solução de íons hexaminoniquelato (II) é de forte coloração azul; ela pode ser facilmente confundida com íons cobre (II), que formam os íons tetraminocuprato (II) azul, em uma reação análoga (cf. Seção **III.10**). A solução não é oxidada por ebulição com exposição ao ar ou por adição de peróxido de hidrogênio (diferença do cobalto).

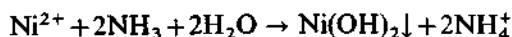
O precipitado verde de hidróxido de níquel (II) pode ser oxidado a hidróxido de níquel (III) preto com solução de hipoclorito de sódio:

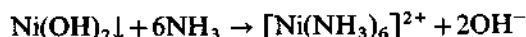
$$2Ni(OH)_2 + ClO^- + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_3\downarrow + Cl^-$$

A solução de peróxido de hidrogênio, contudo, não oxida o hidróxido de níquel (II), mas o precipitado catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio para oxigênio e água

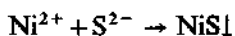
$$2H_2O_2 \xrightarrow{Ni(OH)_2\downarrow} 2H_2O + O_2\uparrow$$

sem nenhuma outra alteração visível.

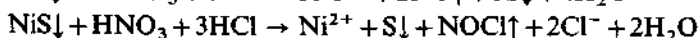
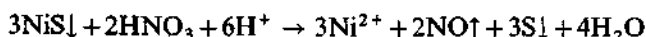
2. Solução de amônia: precipitado verde de hidróxido de níquel (II)

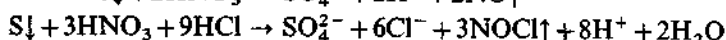
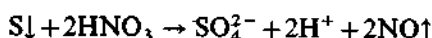
$$Ni^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

que se dissolve em excesso de reagente:

$$Ni(OH)_2\downarrow + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

a solução torna-se azul intensa (cf. reação 1). Se os sais de amônio estiverem presentes, nenhuma precipitação ocorrerá, mas o complexo será formado imediatamente.

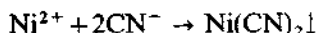
3. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado preto de sulfeto de níquel a partir de soluções neutras ou ligeiramente alcalinas:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow$$

Se o reagente for adicionado em excesso, formar-se-á uma solução coloidal, marrom-escura, que passará através do papel de filtro. Se a solução coloidal for fervida ou mantida ligeiramente ácida com ácido acético e fervida, a solução coloidal (hidrossol) ficará coagulada e poderá então ser filtrada. A presença de grandes quantidades de cloreto de amônio, geralmente, impede a formação do sol. O sulfeto de níquel é praticamente insolúvel em ácido clorídrico diluído a frio (distinção dos sulfetos de manganês e zinco) e em ácido acético, mas dissolve-se em ácido nítrico concentrado e em água-régia, com separação de enxofre:

$$3NiS\downarrow + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow 3Ni^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$
$$NiS\downarrow + HNO_3 + 3HCl \rightarrow Ni^{2+} + S\downarrow + NOCl\uparrow + 2Cl^- + 2H_2O$$

Sob aquecimento mais prolongado, o enxofre dissolve-se e a solução torna-se clara:

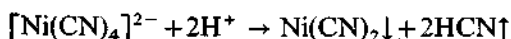
$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow$$
$$S\downarrow + 3HNO_3 + 9HCl \rightarrow SO_4^{2-} + 6Cl^- + 3NOCl\uparrow + 8H^+ + 2H_2O$$

4. *Sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico ou solução aquosa saturada):* somente parte do níquel é precipitado lentamente como sulfeto de níquel a partir de soluções neutras; nenhuma precipitação ocorre a partir de soluções contendo ácido mineral ou muito ácido acético. A precipitação completa ocorre, porém, a partir de soluções tornadas alcalinas com solução de amônia, ou de soluções contendo excesso de acetato alcalino, tornado ligeiramente ácido com ácido acético (compare Seção **I.28**).

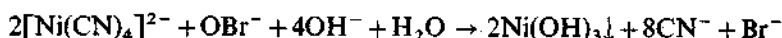
5. *Solução de cianeto de potássio* (VENENO): precipitado verde de cianeto de níquel (II):

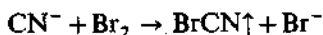
$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightarrow Ni(CN)_2\downarrow$$

O precipitado é facilmente solúvel em excesso de reagente, aparecendo uma solução amarela, pela formação de íons complexos de tetracianoniquelato (II):

$$Ni(CN)_2\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$$

O ácido clorídrico diluído decompõe o complexo, e o precipitado reaparece. Este ensaio deve ser efetuado na capela, com boa ventilação:

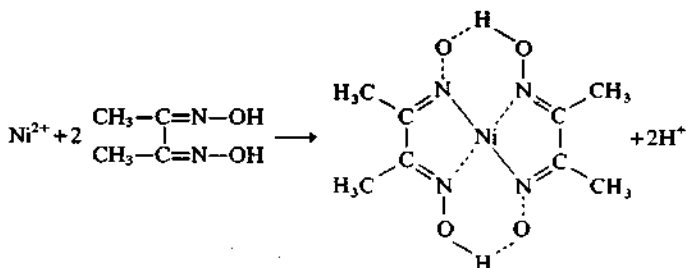
$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2H^+ \rightarrow Ni(CN)_2\downarrow + 2HCN\uparrow$$

Se a solução de tetracianoniquelato (II) for aquecida com solução de hipobromito de sódio (preparado na capela por adição de água de bromo à solução de hidróxido de sódio), o complexo decompor-se-á, formando um precipitado preto de hidróxido de níquel (III) (diferença dos íons cobalto):

$$2[Ni(CN)_4]^{2-} + OBr^- + 4OH^- + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_3\downarrow + 8CN^- + Br^-$$

O excesso de cianeto de potássio e/ou excesso de água de bromo devem ser evitados, já que estes reagem com a formação de brometo de cianogênio, que é venenoso e irrita os olhos causando lacrimação:

$$CN^- + Br_2 \rightarrow BrCN\uparrow + Br^-$$

6. *Solução de nitrito de potássio:* nenhum precipitado é produzido na presença de ácido acético (diferença do cobalto).

7. *Reagente α-nitroso-β-naftol* (cf. Seção **III.26**, reação 7): precipitado marrom de composição $Ni(C_{10}H_6O_2N)_2$, que é solúvel em ácido clorídrico (diferença do cobalto, que produz um precipitado marrom avermelhado, insolúvel em ácido clorídrico diluído).

8. *Reagente dimetilglioxima* ($C_4H_8O_2N_2$): precipitado vermelho de dimetilglioxima de níquel de soluções minimamente alcalinizadas com amônia, ou soluções ácidas tamponadas com acetato de sódio:

$$Ni^{2+} + 2\ \begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ | \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & & O \cdots H - O & & \\ & & | \quad\quad\quad | & & \\ H_3C & C=N & & N=C & CH_3 \\ & | & Ni & | & \\ H_3C & C=N & & N=C & CH_3 \\ & & | \quad\quad\quad | & & \\ & & O - H \cdots O & & \end{matrix} + 2H^+$$

Em solução amoniacal, o ferro (II) (cor vermelha), o bismuto (precipitado amarelo) e grandes quantidades de cobalto (cor marrom) interferem. A influência dos elementos interferentes (o Fe^{2+} deve ser oxidado a Fe^{3+}, digamos, por peróxido de hidrogênio) pode ser eliminada pela adição de um tartarato. Quando grandes quantidades de sais de cobalto estão presentes, eles reagem com a dimetilglioxima, e um procedimento especial deve ser adotado (veja abaixo). Os agentes oxidantes devem estar ausentes. O paládio, a platina e o ouro dão precipitados em solução ácida.

O reagente é preparado dissolvendo 1 g de dimetilglioxima em 100 ml de etanol.

A técnica da análise de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste sobre um papel de reação à gota, adicione 1 gota do reagente acima e mantenha o papel sobre vapor de amônia. Alternativamente, coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota do reagente sobre uma placa de toque e adicione 1 gota da solução de amônia diluída. Produz-se uma mancha ou precipitado (ou coloração) de cor vermelha.

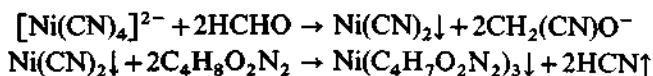
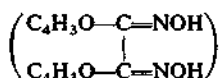
Sensibilidade: 0,16 µg de Ni. *Concentração limite:* 1 em 300 000.

Detecção de traços de níquel em sais de cobalto. A solução contendo cobalto e níquel é tratada com excesso de cianeto de potássio concentrado (VENENO), seguido de peróxido de hidrogênio a 30%, com os quais os cianetos complexos $[Co(CN)_6]^{3-}$ e $[Ni(CN)_4]^{4-}$ são, respectivamente, formados. Adicionando solução de formaldeído a 40%, o hexacianocobaltato (III) não é afetado (e por isso permanece inativo à dimetilglioxima), enquanto

o tetracianatoniquelato (II) decompõe-se com formação do cianeto de níquel, que reage imediatamente com a dimetilglioxima:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2HCHO \rightarrow Ni(CN)_2\downarrow + 2CH_2(CN)O^-$$
$$Ni(CN)_2\downarrow + 2C_4H_8O_2N_2 \rightarrow Ni(C_4H_7O_2N_2)_2\downarrow + 2HCN\uparrow$$

9. *Reagente α-furildioxima:*

$$\left(\begin{array}{l} C_4H_3O—C{=}NOH \\ \qquad\quad | \\ C_4H_3O—C{=}NOH \end{array}\right)$$

precipitado vermelho em solução ligeiramente amoniacal.

Coloque algumas gotas da solução de teste, ligeiramente amoniacal, em um microtubo de ensaio e adicione algumas gotas do reagente. Forma-se um precipitado (ou coloração) vermelho. Alternativamente, a reação pode ser efetuada sobre uma placa de toque.

Sensibilidade: 0,02 μg de Ni. *Concentração limite:* 1 em 6 000 000.

A reação não é perturbada pela prata ou cobre, ou pelo ferro (III), cromo ou alumínio na presença de solução amoniacal de tartarato: se o zinco estiver presente, deve ser adicionado primeiro o cloreto de amônio; os íons cobalto (III) diminuem a sensibilidade e devem ser oxidados ao estado trivalente com peróxido de hidrogênio; o ferro (II) interfere e deve ser oxidado, e a solução alcalina de tartarato precisa ser adicionada antes de efetuar a reação.

O reagente consiste em uma solução a 10% de α-furildioxima em álcool.

10. *Reagente ácido rubeânico $(CS.NH_2)_2$:* precipitado ou coloração azul ou violeta em solução amoniacal. O cobre e cobalto, bem como sais de ferro, interferem na reação e devem estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste sobre um papel de reação à gota, mantenha-o sobre vapor de amônia e adicione 1 gota do reagente. Obtém-se uma mancha azul ou violeta-azul.

Sensibilidade: 0,03 μg de Ni. *Concentração limite:* 1 250 000.

O reagente consiste em uma solução a 1% de ácido rubeânico em álcool.

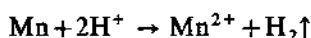
11. *Ensaios por via seca:* a) Ensaio do maçarico de sopro. Todos os compostos de níquel, quando aquecidos com carbonato de sódio sobre carvão vegetal, produzem escamas de níquel metálico cinza, levemente magnéticas. Se estas forem colocadas sobre uma tira de papel de filtro, dissolvidas por meio de algumas gotas de ácido nítrico, adicionadas algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e o papel de filtro secado, movendo-o ao redor da chama ou colocando-o nas paredes externas de um tubo de ensaio com água aquecida até a ebulição, o papel adquire uma cor verde, devido à formação do cloreto de níquel (II). Umedecendo o papel de filtro com solução de amônia e adicionando algumas gotas de reagente dimetilglioxima, produz-se uma cor vermelha.

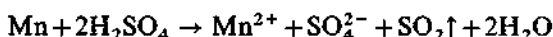
b) Pérola de bórax. Esta é marrom na chama oxidante, devido à formação do metaborato de níquel $Ni(BO_2)_2$, ou do metaborato complexo $Na_2[Ni(BO_2)_4]$, e cinza na chama redutora, devido ao níquel metálico.

III.28 MANGANÊS, Mn (A_r = 54,938) — MANGANÊS (II). O manganês é um metal branco acinzentado, semelhante na aparência ao ferro fundido. Funde a cerca de 1250°C. Reage com água quente, formando hidróxido de manganês (II) e hidrogênio:

$$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

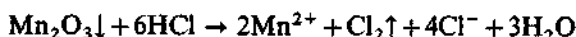
Os ácidos minerais diluídos e também o ácido acético o dissolvem, com a produção de sais de manganês (II) e hidrogênio:

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2\uparrow$$

Quando ele é atacado por ácido sulfúrico concentrado a quente, desprende-se dióxido de enxofre:

$$Mn + 2H_2SO_4 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

São conhecidos seis óxidos do manganês: MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3, Mn_2O_7 e Mn_3O_4. Os cinco primeiros correspondem aos estados de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7, respectivamente, enquanto o último, Mn_3O_4, associa os óxidos de manganês (II) e manganês (III), $MnO.Mn_2O_3$.

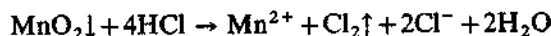
Os catíons manganês (II) são derivados do óxido de manganês (II). Eles formam sais incolores; contudo, se o composto contiver água de cristalização, e em soluções, são ligeiramente rosa; isto é devido à presença do íon hexaquomanganato (II), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Os íons manganês (III) são instáveis; alguns complexos contendo manganês no estado de oxidação +3 são, contudo, conhecidos. Eles são facilmente reduzidos a íons manganês (II). Ainda que possam ser derivados do óxido de manganês (III), Mn_2O_3, este último, quando tratado com ácidos minerais, produz íons manganês (II). Se o ácido clorídrico é empregado, o cloro é seu subproduto:

$$Mn_2O_3\downarrow + 6HCl \rightarrow 2Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 4Cl^- + 3H_2O$$

Com o ácido sulfúrico, forma-se oxigênio:

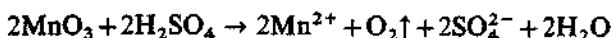
$$2Mn_2O_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4Mn^{2+} + O_2\uparrow + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$$

Os compostos de manganês (IV), com exceção do óxido de manganês (IV) ou dióxido de manganês, MnO_2, são instáveis, enquanto o íon manganês (IV), Mn^{4+}, e o íon manganato (IV) ou manganito, MnO_3^{2-}, são facilmente reduzidos a manganês (II). Quando dissolvido em ácido clorídrico ou ácido sulfúrico concentrados, o óxido de manganês (IV) produz íons manganês (II), bem como cloro e oxigênio gasoso, respectivamente:

$$MnO_2\downarrow + 4HCl \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2Cl^- + 2H_2O$$
$$2MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + O_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Os compostos de manganês (IV) contêm o aníon manganato (VI), MnO_4^{2-}. Este é estável em soluções alcalinas e possui uma cor verde. Por neutralização, ocorre uma reação de desproporcionação. São formados dióxido de manganês precipitado e íons manganato (VII) ou permanganato:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2MnO_4^- + 4OH^-$$

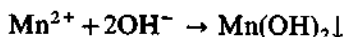
Se o óxido de manganês (VI) é tratado com ácidos, formam-se íons manganês (II). Com ácido sulfúrico concentrado a quente, ocorre a reação:

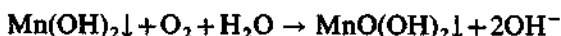
$$2MnO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Mn^{2+} + O_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Os compostos de manganês (VII) contêm o íon manganato (VII) ou permanganato, MnO_4^-. Os permanganatos alcalinos são compostos estáveis, produzindo soluções de cor violeta. Todos eles são fortes agentes oxidantes.

Nesta seção, serão tratadas as reações dos íons manganês (II), enquanto as reações dos permanganatos serão descritas entre as reações dos aníons.

Reações dos íons manganês (II). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,25M de cloreto de manganês (II), $MnCl_2.4H_2O$, ou sulfato de manganês (II), $MnSO_4.4H_2O$.

1. *Solução de hidróxido de sódio*: precipitado inicialmente branco de hidróxido de manganês (II):

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em excesso de reagente. Ele se oxida rapidamente em contato com o ar, tornando-se marrom e formando o dióxido de manganês hidratado, $MnO(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2\downarrow + O_2 + H_2O \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + 2OH^-$$

O peróxido de hidrogênio converte rapidamente o hidróxido de manganês (II) em dióxido de manganês hidratado:

$$Mn(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

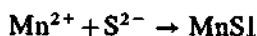
2. *Solução de amônia:* precipitação parcial de hidróxido de manganês (II) inicialmente branco:

$$Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

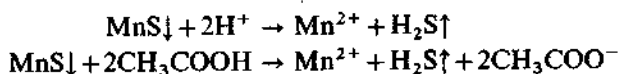
O precipitado é solúvel em sais de amônio, quando a reação se processa em direção à esquerda.

Na presença de sais de amônio, nenhuma precipitação ocorre, devido à queda de concentração do íon hidroxila e a conseqüente incapacidade para alcançar o $Mn(OH)_2$. Por exposição ao ar, o dióxido de manganês hidratado marrom precipita-se da solução amoniacal. Isto é importante em relação à separação dos metais do grupo III.A. Na precipitação de ferro, alumínio e cromo, a solução deve conter um grande excesso de cloreto de amônio e ser fervida, para expelir a maior parte de ar dissolvido, e deve ser adicionado um ligeiro excesso de solução de amônia e o precipitado filtrado tão rapidamente quanto possível. Nestas condições, muito pouco manganês será precipitado.

3. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado rosa de sulfeto de manganês (II):

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$$

O precipitado também contém água, ligada fracamente.

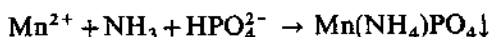
O precipitado é facilmente solúvel em ácidos minerais (diferença do níquel e cobalto) e em ácido acético (distinção do níquel, cobalto e zinco):

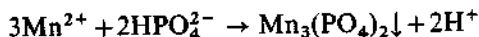
$$MnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2S\uparrow$$
$$MnS\downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow Mn^{2+} + H_2S\uparrow + 2CH_3COO^-$$

A presença de cloreto de amônio auxilia a precipitação; ele tem um efeito de salga sobre o precipitado coloidal.

Por exposição ao ar, o precipitado torna-se lentamente marrom, devido à sua oxidação a dióxido de manganês.

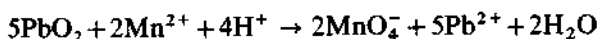
Fervendo o precipitado rosa com excesso de reagente, forma-se um sulfeto menos hidratado ($3MnS + H_2O$) verde amarelado.

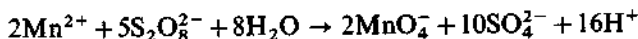
4. *Solução de fosfato de sódio:* precipitado rosa de fosfato de manganês e amônio, $Mn(NH_4)PO_4.7H_2O$, na presença de amônia (ou íons amônio):

$$Mn^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightarrow Mn(NH_4)PO_4\downarrow$$

Se os sais de amônio estão ausentes, forma-se fosfato de manganês (II):

$$3Mn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Mn_3(PO_4)_2\downarrow + 2H^+$$

Ambos os precipitados são solúveis em ácidos.

5. *Dióxido de chumbo e ácido nítrico concentrado:* fervendo uma solução diluída de íons manganês (II), isenta de ácido clorídrico e cloretos, com dióxido de chumbo (ou chumbo vermelho, Pb_3O_4, que produz o dióxido na presença de ácido nítrico) e um pouco de ácido nítrico concentrado, diluindo e deixando o sólido suspenso que contém o dióxido de chumbo não atacado assentar, o líquido sobrenadante adquire uma cor vermelho-violeta (ou púrpura) devido ao ácido permangânico. Este é decomposto pelo ácido clorídrico e por isso os cloretos devem estar ausentes.

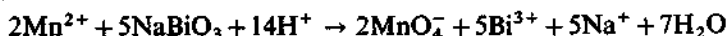
$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

6. *Persulfato de amônio ou potássio:* $(NH_4)_2S_2O_8$ ou $K_2S_2O_8$ sólido é adicionado a uma solução diluída de íons manganês (II), livre de cloreto. A solução é acidificada com ácido sulfúrico diluído e adicionadas algumas gotas de nitrato de prata diluído (que atua como catalisador); fervendo, forma-se uma solução violeta avermelhada, devido à presença de permanganato:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

A ação catalítica da prata é devida à formação transitória de íons prata (II) Ag^{2+} e/ou prata (III) Ag^{3+}, que sendo poderosos oxidantes, oxidam o manganês (II) a permanganato.

A solução deve ser diluída (máx. 0,02M), do contrário forma-se um precipitado de dióxido de manganês.

Ensaio de toque. Coloque 1 gota da solução de teste em um microcadinho, adicione 1 gota de solução 0,1M de nitrato de prata e agite. Introduza alguns miligramas de persulfato de amônio sólido e aqueça suavemente. Aparece a cor característica do permanganato.

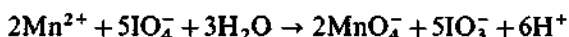
Sensibilidade: 0,1 μg de Mn. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

7. *Bismutato de sódio* ($NaBiO_3$): quando este sólido é adicionado a uma solução fria de íons manganês (II) em ácido nítrico diluído ou em ácido sulfúrico diluído, a mistura agitada e o excesso de reagente filtrado (de preferência, através de asbesto ou lã de vidro ou de um funil de vidro sinterizado), produz-se uma solução de permanganato:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque, adicione 1 gota de ácido nítrico concentrado e então um pouco de bismutato de sódio. Aparece uma cor púrpura do ácido permangânico. Se a solução é tão escura que a cor não possa ser detectada, dilua a mistura com água até a cor surgir.

Sensibilidade: 25 μg de Mn (em 5 ml). *Concentração limite:* 1 em 200 000.

8. *Periodato de potássio* (KIO_4): a solução de sulfato de manganês (II) torna-se fortemente ácida com ácido sulfúrico ou nítrico ou (melhor) ácido fosfórico; adicionam-se 0,2-0,3 g de periodato de potássio e ferve-se a solução por 1 minuto. Forma-se uma solução de permanganato. Os cloretos devem estar ausentes; se presentes, eles devem ser removidos por evaporação com ácido sulfúrico ou nítrico antes de efetuar o ensaio.

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

9. *Ensaio de periodato de potássio — "tetrabase":* a solução de "tetrabase" (tetrametil-diamino-difenilmetano) em clorofórmio é empregada como uma reação sensível para identificar ínfimas quantidades de manganês como ácido permangânico. Este oxida a "tetrabase" a um composto azul intenso. Os sais de cromo devem estar ausentes, pois eles são oxidados pelos periodatos a cromatos, que produzem uma cor semelhante à da "tetrabase".

Coloque 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque, seguida de 1 gota de solução saturada de periodato de potássio e 2 gotas de solução a 1% de "tetrabase" em clorofórmio. Forma-se uma intensa cor azul.

10. *Reagente formaldoxima* ($HCH = NOH$): coloração vermelha com solução alcalina de sais de manganês (II). O cobre dá uma coloração violeta-azul, mas a interferência pode ser superada pelo uso de cianeto alcalino. O ferro é melhor removido antes de efetuar o ensaio (por exemplo, com uma suspensão de hidróxido de zinco ou como um acetato básico), embora ele possa ser mantido inativo por adição de um tartarato. Os sais de cromo, cobalto e níquel dão colorações com o reagente e devem, portanto, estar ausentes.

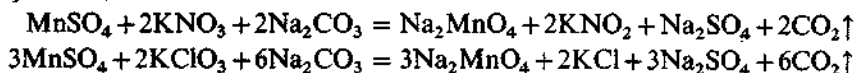
Coloque 2 ml da solução de teste, que tenha sido alcalinizada com hidróxido de sódio 2M, em um tubo de ensaio semimicro e adicione 1 gota do reagente. Obtém-se uma coloração vermelha.

Sensibilidade: 0,25 μg (em 5 ml). *Concentração limite:* 1 em 20 000 000.

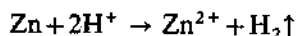
O reagente consiste em uma solução a 2,5% de formaldoxima em água.

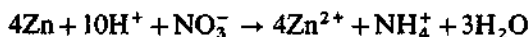
11. *Ensaios por via seca:* a) Pérola de bórax. A pérola produzida na chama oxidante por pequenas quantidades de sais de manganês é violeta enquanto quente, e vermelho-ametista quando fria. Com quantidades maiores de manganês, a pérola é quase marrom e pode ser confundida com níquel. Na chama redutora, a pérola de manganês é incolor, enquanto a de níquel é cinza.

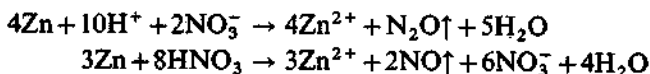
b) Ensaio de fusão. A fusão de alguns compostos de manganês com carbonato de sódio e um agente oxidante (o clorato de potássio ou nitrato de potássio) dá uma massa verde de manganato alcalino. O ensaio pode ser efetuado aquecendo, em cima de uma lâmina de platina, com nitrato de potássio e carbonato de sódio (se não dispuser de uma lâmina de platina, um caco de porcelana quebrada pode ser empregado), ou fundindo uma pérola de carbonato de sódio com uma pequena quantidade de compostos de manganês na chama oxidante, derramando a massa fundida, enquanto quente, em um pouco de clorato ou nitrato de potássio em pó e reaquecendo (cf. Seção **II.1**).

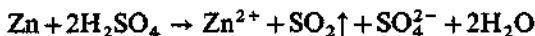
$$MnSO_4 + 2KNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2\uparrow$$
$$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 6Na_2CO_3 = 3Na_2MnO_4 + 2KCl + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow$$

III.29 ZINCO, Zn (A_r = 65,38). O zinco é um metal branco azulado, moderadamente maleavel e dúctil a 110-150°C. Funde a 410°C e seu ponto de ebulição é 906°C.

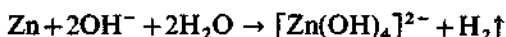
O metal puro dissolve-se muito lentamente em ácidos e em álcalis; a presença de impurezas ou contato com platina ou cobre, produzidas por adição de algumas gotas das soluções dos sais destes metais, acelera a reação. Isso explica a solubilidade do zinco comercial. Este se dissolve facilmente em ácido clorídrico diluído e em ácido sulfúrico diluído, com liberação de hidrogênio:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

Quando a dissolução é feita com ácido nítrico muito diluído, não há desprendimento de gás:

$$4Zn + 10H^+ + NO_3^- \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

Aumentando a concentração de ácido nítrico, são formados os óxidos de dinitrogênio (N_2O) e de nitrogênio (NO):

$$4Zn + 10H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 4Zn^{2+} + N_2O\uparrow + 5H_2O$$
$$3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn^{2+} + 2NO\uparrow + 6NO_3^- + 4H_2O$$

O ácido nítrico concentrado tem pouco efeito sobre o zinco, devido à baixa solubilidade do nitrato de zinco em tal meio. Com ácido sulfúrico concentrado a quente, desprende-se dióxido de enxofre:

$$Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_2\uparrow + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

O zinco também se dissolve em hidróxidos alcalinos, formando o tetrahidroxizincato (II):

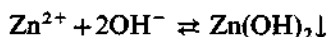
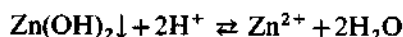
$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$$

O zinco forma somente uma série de sais; estes contêm o catíon zinco (II), derivado do óxido de zinco, ZnO.

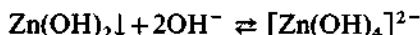
Reações dos íons zinco. Empregue uma solução 0,25M de sulfato de zinco $ZnSO_4 . 7H_2O$ para o estudo destas reações.

1. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco, gelatinoso, de hidróxido de zinco:

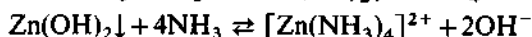
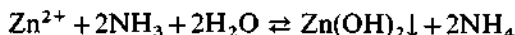
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow$$

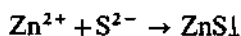
O precipitado é solúvel em ácidos

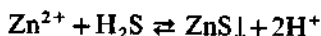
$$Zn(OH)_2\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2H_2O$$

e também em excesso do reagente:

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$

O hidróxido de zinco se constitui, pois, em um composto anfótero.

2. *Solução de amônia:* precipitado branco de hidróxido de zinco, facilmente solúvel em excesso de reagente e em soluções de sais de amônio, devido à produção de tetraminozincato (II). A não-precipitação do hidróxido de zinco pela solução de amônia na presença de cloreto de amônio é devida ao abaixamento da concentração do íon hidroxila para um valor tal que o produto de solubilidade do $Zn(OH)_2$ não é alcançado.

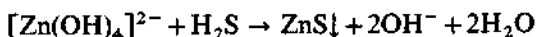
$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4$$
$$Zn(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightleftarrows [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

3. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado branco de sulfeto de zinco, ZnS, a partir de soluções neutras ou alcalinas; é insolúvel em excesso de reagente, em ácido acético e em soluções de álcalis cáusticos, mas dissolve-se em ácidos minerais diluídos. O precipitado assim obtido é parcialmente coloidal; ele é difícil de lavar e tende a escorrer através do papel de filtro, particularmente nas lavagens. Para obter sulfeto de zinco em uma forma que possa ser facilmente filtrado, a precipitação deve ser efetuada em solução fervente,na presença de excesso de cloreto de amônio, e o precipitado lavado com solução de cloreto de amônio diluído, contendo um pouco de sulfeto de amônio.

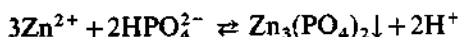
$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$$

4. *Sulfeto de hidrogênio:* precipitação parcial de sulfeto de zinco em soluções neutras; quando a concentração do ácido produzido atingir cerca de 0,3M (*p*H em torno de 0,6), a concentração do íon sulfeto derivado do gás sulfídrico diminui tanto, pela concentração hidrogeniônica do ácido, que é baixa demais para exceder o produto de solubilidade do ZnS, e a precipitação conseqüentemente cessa.

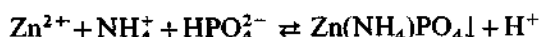
$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+$$

Adicionando acetato alcalino à solução, reduz-se a concentração hidrogeniônica, devido a formação do ácido acético fracamente dissociado, aumenta correspondentemente a concentração do íon sulfeto e a precipitação é quase completa.

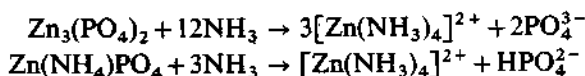
$$Zn^{2+} + H_2S + 2CH_3COO^- \rightarrow ZnS\downarrow + 2CH_3COOH$$

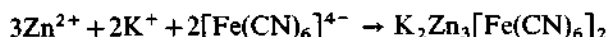
O sulfeto de zinco é também precipitado a partir de soluções alcalinas de tetrahidroxizincato:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2OH^- + 2H_2O$$

5. *Solução de hidrogenofosfato dissódico:* precipitado branco de fosfato de zinco:

$$3Zn^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 2H^+$$

Na presença de íons amônio, forma-se o fosfato de zinco e amônio:

$$Zn^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Zn(NH_4)PO_4\downarrow + H^+$$

Ambos os precipitados são solúveis em ácidos diluídos, quando as reações são invertidas. Os dois precipitados também são solúveis em amônia:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 12NH_3 \rightarrow 3[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2PO_4^{3-}$$
$$Zn(NH_4)PO_4 + 3NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + HPO_4^{2-}$$

6. *Solução de hexacianoferrato (II) de potássio:* precipitado branco de composição variável; se o reagente for adicionado em excesso, a composição do precipitado será $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos, mas dissolve-se facilmente em hidróxido de sódio:

$$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 12OH^- \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 3[Zn(OH)_4]^{2-} + 2K^+$$

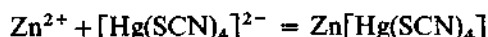
Essa reação pode ser empregada para distinguir zinco de alumínio.

7. *Reagente ácido quinâldico (ácido quinoléico-α-carboxílico, $C_9H_6N.CO_2H$):* por adição de algumas gotas do reagente a uma solução de um sal de zinco que é fracamente ácida com ácido acético, obtém-se um precipitado branco do complexo de zinco $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2.H_2O$. O precipitado é solúvel em solução de amônia e em ácidos minerais, mas é reprecipitado por neutralização. Os íons cobre, cádmio, urânio, ferro e cromo dão precipitados com o reagente e por isso devem estar ausentes. Os íons cobalto, níquel e manganês não produzem efeito. Este é um ensaio extremamente sensível para íons zinco e é uma prova confirmatória útil para o zinco isolado na separação do grupo III.B. O reagente é, contudo, dispendioso. A reação é melhor efetuada em escala semimicro ou como ensaio de toque.

O reagente é preparado pela neutralização de 1 g de ácido quinâldico com solução de hidróxido de sódio e diluindo para 100 ml.

8. *Ensaio do tetratiocianatomercurato (II) de amônio—sulfato de cobre:* a solução fracamente ácida (ácido sulfúrico ou ácido acético) é tratada com 0,1 ml de solução 0,25M de sulfato de cobre, seguido de 2 ml de reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio. Obtém-se um precipitado violeta. Aquecendo a mistura por 1 minuto, resfriando e agitando com um pouco de álcool amílico, o ensaio torna-se mais sensível; o precipitado violeta concentra-se na interface. Os sais de ferro produzem uma coloração vermelha; esta desaparece, adicionando um pouco de fluoreto alcalino.

Os sais de cobre sós não formam um precipitado com o reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio, enquanto os íons zinco, se presentes sozinhos, formam um precipitado branco:

$$Zn^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Zn[Hg(SCN)_4]$$

Na presença de íons cobre, o complexo de cobre coprecipita com o de zinco, e o precipitado violeta (ou preto-púrpura) consiste em cristais mistos de $Zn[Hg(SCN)_4] + Cu[Hg(SCN)_4]$.

O reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio é preparado dissolvendo 8 g de cloreto de mercúrio (II) e 9 g de tiocianato de amônio em 100 ml de água.

Coloque 1-2 gotas da solução de teste, que está ligeiramente ácida (de preferência, com ácido sulfúrico), sobre uma placa de toque, adicione 1 gota de solução 0,25M de sulfato de cobre e 1 gota de reagente mercuritiocianato de amônio. Aparece um precipitado violeta (ou preto-púrpura).

A reação também pode ser conduzida em um tubo de ensaio semimicro; neste caso, adicione 0,3-0,5 ml de álcool amílico. O precipitado violeta concentra-se na interface.

Concentração limite: 1 em 10 000.

9. *Ensaio de tetratiocianatomercurato (II) de amônio—sulfato de cobalto:* este ensaio é semelhante ao descrito na reação 8, exceto que é adicionada uma quantidade diminuta de uma solução diluída de um sal de cobalto (nitrato, sulfato ou acetato). A coprecipitação do tetratiocianatomercurato (II) de cobalto produz um precipitado azul, composto de cristais mistos de $Zn[Hg(SCN)_4] + Co[Hg(SCN)_4]$. Os sais de ferro (II) dão uma coloração vermelha, mas estes podem ser eliminados por adição de uma pequena quantidade de fluoreto alcalino (são formados íons incolores $[FeF_6]^{3-}$). Os sais de cobre devem estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste (que deve ser ligeiramente ácida, de preferência com ácido sulfúrico diluído), 1 gota de solução 0,5M de nitrato de cobalto e 1 gota do reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio sobre uma placa de toque ou em um microcadinho. Forma-se um precipitado azul.

A reação também pode ser efetuada em um tubo de ensaio semimicro na presença de 0,3-0,5 ml de álcool amílico.

Sensibilidade: 0,2-0,5 μg de Zn. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

10. *Ensaio de hexacianoferrato (III) de potássio—*p*-fenetidina:* o hexacianoferrato (III) de potássio oxida a *p*-fenetidina (4-etoxianilina) e outras aminas aromáticas lentamente, com mudanças de cor e a formação do hexacianoferrato (II) de potássio. Se o hexacianoferrato (II) formado for removido por íons zinco como hexacianoferrato (II) de zinco, branco, escassamente solúvel, a oxidação processar-se-á rapidamente. O hexacianoferrato (II) de zinco branco é intensamente colorido pela adsorção dos produtos de oxidação coloridos.

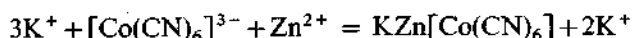
Prepare o reagente, misturando 10 gotas de solução 0,033M de hexacianoferrato (III) de potássio, 2 gotas de ácido sulfúrico M e 6 gotas de solução a 2% de cloridrato de *p*-fenetidina.

A 0,1 ml de reagente recém-preparado sobre uma placa de toque, adicione 1 gota da solução de teste. Aparece uma coloração ou precipitação púrpura para azul na presença de zinco. Um ensaio em branco é desejável.

Sensibilidade: 1 μg de Zn. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

O ensaio é especialmente útil na presença de Cr, Al e Mg. Os cátions (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} etc.) que dão precipitados coloridos com hexacianoferrato (II) de potássio devem estar ausentes.

11. Ensaio do verde de Rinmann: o ensaio depende da produção de verde de Rinmann (principalmente zincato de cobalto, $CoZnO_2$), aquecendo os sais ou óxidos de zinco e cobalto. Um excesso de óxido de cobalto (II) deve ser evitado, pois dá uma coloração marrom avermelhada: a oxidação a óxido de cobalto (III) produz um escurecimento da cor. As condições experimentais ótimas são obtidas, convertendo o zinco em hexacianocobaltato (III).

$$3K^+ + [Co(CN)_6]^{3-} + Zn^{2+} = KZn[Co(CN)_6] + 2K^+$$

A calcinação deste último conduz ao óxido de zinco e óxido de cobalto (II) na proporção correta para a formação do zincato de cobalto, enquanto o carbono do papel de filtro (veja abaixo) impede a formação do óxido de cobalto (III). Todos os outros metais devem ser removidos.

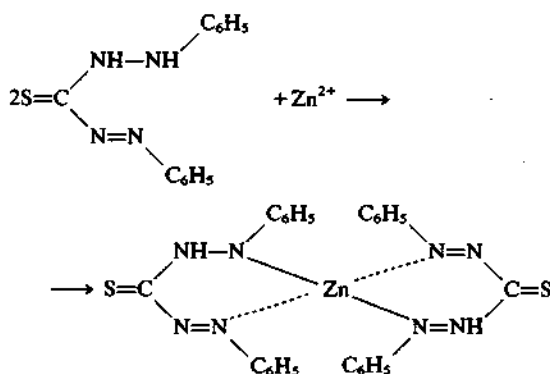
Coloque algumas gotas da solução de teste neutra (ao tornassol) sobre o papel de teste de hexacianocobaltato (III) de potássio (ou cobalticianeto, verde de Rinmann). Seque o papel sobre uma chama e calcine em um pequeno cadinho. Observe a cor das cinzas contra um fundo branco: parte será verde.

Sensibilidade: 0,6 μg de Zn. *Concentração limite:* 1 em 3 000.

O papel de teste de hexacianocobaltato (III) de potássio (ou cobalticianeto) é preparado, embebendo o papel de reação à gota ou papel de filtro quantitativo em uma solução contendo 4 g de hexacianocobaltato (III) de potássio e 1 g de clorato de potássio em 100 ml de água, e secando a uma temperatura ambiente ou a 100°C. O papel é amarelo e se conserva bem.

12. Ensaio de ditizona: a ditizona (difeniltiocarbazona) forma complexos com vários íons metálicos, que podem ser extraídos com tetracloreto de carbono. O complexo de zinco, formado em soluções neutras, alcalinas ou de ácido acético, é vermelho:

```
                C6H5
               /
         NH—NH
        /
2S=C                      +Zn2+ ——→
        \
         N=N
            \
             C6H5

                C6H5      C6H5
               /              \
         NH—N                  N=N
        /     \              .    \
——→ S=C         Zn               C=S
        \     .    \              /
         N=N           N=NH
            \              /
             C6H5      C6H5
```

Acidifique a solução de teste com ácido acético e adicione algumas gotas do reagente. A fase orgânica torna-se vermelha na presença de zinco. Os íons Cu^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+, Au^{3+} e Pd^{2+} interferem. Adicionando solução de hidróxido de sódio à mistura e agitando-a, a fase aquosa torna-se vermelha também. Esta reação é característica somente para o zinco. (Em soluções alcalinas, a sensibilidade do ensaio é menor.)

Limite de detecção: em meio neutro, 0,025 μg de Zn^{2+}; em meio de ácido acético ou de hidróxido de sódio, 0,9 μg de Zn^{2+}.

O ensaio pode ser efetuado na presença de 2 000 vezes essas quantidades de Ni e Al.

O *reagente* é recém-preparado, dissolvendo 1-2 g de ditizona em 100 ml de tetracloreto de carbono.

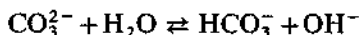
13. Ensaios por via seca (ensaio do maçarico de sopro): os compostos de zinco, quando aquecidos sobre carvão vegetal com carbonato de sódio, produzem uma incrustação do óxido, que é amarela quando quente, e branca quando fria. O metal não pode ser isolado, devido à sua volatilidade e subseqüente oxidação. Se a incrustação for umedecida com 1 gota de solução de nitrato de cobalto e novamente aquecida, obtém-se uma massa verde (verde de Rinmann) que consiste amplamente em zincato de cobalto, $CoZnO_2$.

Um método alternativo consiste em embeber uma tira de papel de filtro sem cinzas em uma solução de sal de zinco, adicionar 1 gota de solução de nitrato de cobalto e calcinar em um cadinho ou uma espiral de fio de platina. O resíduo é verde.

III.30 QUARTO GRUPO DE CATIONS: BÁRIO, ESTRÔNCIO E CÁLCIO

Reagente do grupo: solução 1M de carbonato de amônio.

O reagente é incolor e apresenta uma reação alcalina devido à hidrólise:

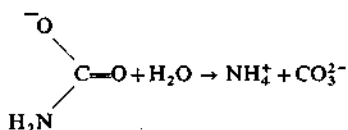
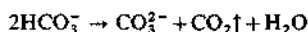
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

O reagente é decomposto por ácidos (mesmo por ácido acético), formando dióxido de carbono:

$$Co_3^{2-} + 2CH_3COOH \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + 2CH_3COO^-$$

O reagente deve ser usado em meio neutro ou ligeiramente alcalino.

O carbonato de amônio comercial contém sempre hidrogenocarbonato de amônio NH_4HCO_3 (bicarbonato de amônio) e carbamato de amônio $NH_4O(NH_2)CO$. Estes compostos devem ser removidos antes de iniciar as reações do grupo, pois os sais alcalino-terrosos de ambos são solúveis em água. Isso pode ser feito fervendo a solução reagente por algum tempo. O hidrogenocarbonato de amônio e o carbamato de amônio são convertidos, desse modo, em carbonato de amônio:

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$\begin{matrix} {}^-O \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad C{=}O \\ \quad\diagup \\ H_2N \end{matrix} + H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

Reação do grupo: os catíons do quarto grupo não reagem nem com ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio nem com sulfeto de amônio, mas o carbonato de amônio (na presença de quantidades moderadas de amônia ou íons amônio) forma precipitados brancos. O ensaio deve ser efetuado

em soluções neutras ou alcalinas. Na ausência de amônia ou íons amônio, o magnésio também será precipitado. Os precipitados brancos formados com o reagente do grupo são: carbonato de bário $BaCO_3$, carbonato de estrôncio $SrCO_3$ e carbonato de cálcio $CaCO_3$.

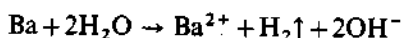
Os três metais alcalino-terrosos decompõem a água em proporções diferentes, formando hidróxidos e hidrogênio. Seus hidróxidos são bases fortes, embora com diferentes solubilidades: o hidróxido de bário é o mais solúvel, enquanto o hidróxido de cálcio é o menos solúvel dentre eles. Os cloretos e nitratos alcalino-terrosos são muito solúveis; os carbonatos, sulfatos, fosfatos e oxalatos são insolúveis. Os sulfetos podem ser preparados somente a seco; todos eles se hidrolisam em água, formando hidrogenossulfetos e hidróxidos, por exemplo:

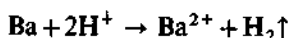
$$2BaS + 2H_2O \rightarrow 2Ba^{2+} + 2SH^- + 2OH^-$$

A menos que o aníon seja colorido, os sais formam soluções incolores.

Devido ao comportamento muito semelhante dos íons alcalino-terrosos em solução aquosa, é muito difícil distingui-los e especialmente separá-los. Entretanto, existem diferenças nas solubilidades de alguns de seus sais em meio não-aquoso. Assim, 100 g de etanol anidro dissolvem 12,5 g de cloreto de cálcio, 0,91 g de cloreto de estrôncio e somente 0,012 g de cloreto de bário (todos os sais anidros). 100 g de uma mistura 1:1 de éter dietílico e etanol anidro dissolvem mais que 40 g de nitrato de cálcio anidro; as solubilidades dos nitratos de estrôncio e bário anidros são insignificantes nessa solução. Essas diferenças podem ser utilizadas para a separação.

III.31 BÁRIO, Ba (A_r = 137,34). O bário é um metal branco prateado, maleável e dúctil, que é estável em ar seco. Reage com a água no ar úmido, formando o óxido ou hidróxido. Funde a 710°C. Reage com a água à temperatura ambiente, formando hidróxido de bário e hidrogênio.

$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba^{2+} + H_2\uparrow + 2OH^-$$

Os ácidos diluídos dissolvem o bário facilmente, com desprendimento de hidrogênio:

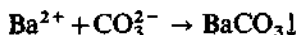
$$Ba + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + H_2\uparrow$$

O bário é divalente em seus sais, formando o catíon bário (II), Ba^{2+}. Seus cloretos e nitratos são solúveis, mas, adicionando ácido clorídrico ou ácido nítrico concentrados às soluções de bário, o cloreto ou nitrato de bário pode precipitar, como conseqüência da lei da ação das massas.

Reações dos íons bário. Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,25M de cloreto de bário, $BaCl_2.2H_2O$, ou nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$.

1. Solução de amônia: nenhum precipitado de hidróxido de bário, devido à sua sensibilidade relativamente elevada. Se a solução alcalina for exposta à atmosfera, uma quantidade de dióxido de carbono será absorvida, produzindo turbidez, devido ao carbonato de bário.

Uma ligeira turbidez pode ocorrer quando da adição do reagente; isto se deve a pequenas quantidades de carbonato de amônio, freqüentemente presentes em um reagente envelhecido.

2. Solução de carbonato de amônio: precipitado branco de carbonato de bário solúvel em ácido acético e em ácidos minerais diluídos:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$

O precipitado é ligeiramente solúvel em soluções de sais de amônio de ácidos fortes; isso se deve ao íon amônio que, sendo um ácido forte, reage com a base, o íon carbonato, CO_3^{2-}, conduzindo à formação do íon hidrogenocarbonato, HCO_3^-, e por isso a concentração do íon carbonato da solução diminui:

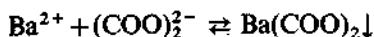
$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow NH_3\uparrow + HCO_3^-$$

ou

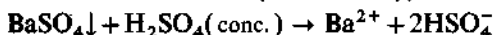
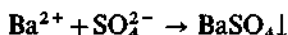
$$NH_4^+ + BaCO_3\downarrow \rightarrow NH_3\uparrow + HCO_3^- + Ba^{2+}$$

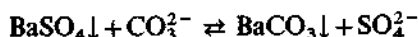
Se a quantidade de carbonato de bário for muito pequena, ele poderá dissolver-se completamente em altas concentrações de sais de amônio.

3. Solução de oxalato de amônio: precipitado branco de oxalato de bário $Ba(COO)_2$, ligeiramente solúvel em água (0,09 g por litro; $K_s = 1,7 \times 10^{-7}$), mas facilmente dissolvido por ácido acético diluído a quente (distinção do cálcio) e por ácidos minerais (cf. Seção **I.28**).

$$Ba^{2+} + (COO)_2^{2-} \rightleftarrows Ba(COO)_2\downarrow$$

4. Ácido sulfúrico diluído: precipitado branco, pesado, finamente dividido de sulfato de bário $BaSO_4$, praticamente insolúvel em água (2,5 mg ℓ^{-1}; $K_s = 9,2 \times 10^{-11}$), quase insolúvel em ácidos diluídos e em solução de sulfato de amônio, e apreciavelmente solúvel em ácido sulfúrico concentrado em ebulição. Por precipitação em solução fervendo, ou preferivelmente na presença de acetato de amônio, obtém-se uma forma mais facilmente filtrável.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

$$BaSO_4\downarrow + H_2SO_4(\text{conc.}) \rightarrow Ba^{2+} + 2HSO_4^-$$

Se o sulfato de bário for fervido com uma solução concentrada de carbonato de sódio, ocorre uma transformação parcial no carbonato de bário, menos solúvel, de acordo com a equação:

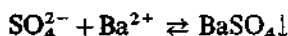
$$BaSO_4\downarrow + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

Devido à reversibilidade da reação, a transformação é incompleta. Se a mistura for filtrada e lavada (removendo, assim, o sulfato de sódio), e o resíduo fervido com um novo volume de solução de carbonato de sódio, mais sulfato de bário será convertido em carbonato de bário. Por repetição desse processo, praticamente todo o sulfato pode ser convertido no carbonato correspondente. O carbonato pode ser dissolvido em ácidos; este processo fornece, portanto, um método para solubilizar sulfatos insolúveis. Um método mais rápido de obter o mesmo resultado consiste em fundir o sulfato de bário com 4 a 6 vezes seu peso em carbonato de sódio anidro; a concentração máxima do carbonato é assim obtida, e a reação se processa quase complemente em uma operação. A massa fundida é deixada para esfriar, extraída com água fervendo, e filtrada; o resíduo do carbonato de bário pode, então, ser dissolvido no ácido apropriado. Foi dito que, fervendo o sulfato de bário com um excesso de 15 vezes seu peso equivalente de solução de carbonato de

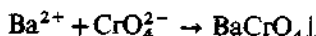
sódio, de concentração mínima de 1,5 mol ℓ^{-1} 99% é convertido em carbonato de bário, em uma hora.

O sulfato de bário precipitado também pode ser dissolvido em uma solução quente de 3 a 5% de tetracetato etilenodiamino dissódico (Na_2 EDTA) na presença de amônia.

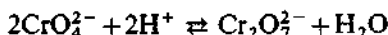
5. *Solução saturada de sulfato de cálcio:* precipitação imediata de sulfato de bário branco. Um fenômeno semelhante ocorre, se for usado como reagente uma solução saturada de sulfato de estrôncio.

A explicação dessas reações é a seguinte: dos três sulfatos alcalino-terrosos, o sulfato de bário é o menos solúvel. Em soluções saturadas de sulfato de cálcio ou estrôncio, a concentração dos íons sulfato é suficientemente elevada para ocasionar a precipitação com maiores quantidades de bário, porque o produto das concentrações iônicas excede o valor do produto de solubilidade:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaSO_4\downarrow$$

6. *Solução de cromato de potássio:* precipitado amarelo de cromato de bário, praticamente insolúvel em água (3,2 mg ℓ^{-1}, $K_s = 1,6 \times 10^{-10}$):

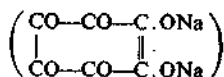
$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácido acético diluído (distinção do estrôncio e cálcio), mas facilmente solúvel em ácidos minerais (cf. Seção **I.28**).

A adição do ácido à solução de cromato de potássio ocasiona a mudança da cor amarela da solução para laranja avermelhada, devido à formação do dicromato:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Adicionando uma base (por exemplo, íons OH^-) às soluções de dicromato, a reação ocorrerá da direita para a esquerda, pois os íons hidrogênio são removidos, e assim formará o cromato. Na presença de uma grande concentração de íons hidrogênio, a concentração do íon cromato será reduzida a um valor tal que o produto de solubilidade do $BaCrO_4$ não será alcançado. Por isso, para precipitar íons Ba^{2+} como $BaCrO_4$, os ácidos fortes devem ser removidos ou neutralizados. A adição de acetato de sódio atua como um tampão, reduzindo a concentração do íon hidrogênio, e a completa precipitação do $BaCrO_4$ ocorrerá.

Os produtos de solubilidade de $SrCrO_4$ e $CaCrO_4$ são muito maiores que o de $BaCrO_4$ e por isso eles requerem uma maior concentração do íon CrO_4^{2-} para precipitá-los. A adição do ácido acético à solução de K_2CrO_4 baixa a concentração do íon CrO_4^{2-}, suficientemente, para impedir a precipitação do $SrCrO_4$ e do $CaCrO_4$, mas é mantida elevada o bastante para precipitar o $BaCrO_4$.

7. *Reagente rodizonato de sódio:*

```
/ CO—CO—C.ONa \
| |      ||   |
\ CO—CO—C.ONa /
```

precipitado marrom avermelhado do sal de bário do ácido rodizônico em solução neutra. Os sais de cálcio e magnésio não interferem; os sais de estrôncio reagem como os de bário, mas somente o precipitado, devido aos primeiros, é completamente solúvel em ácido clorídrico diluído. Outros elementos, por exemplo, os precipitados por sulfeto de hidrogênio e por sulfeto de amônio, devem estar ausentes. O reagente deve ser limitado para testar os elementos do grupo IV.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou fracamente ácida sobre o papel de reação à gota e adicione 1 gota do reagente. Obtém-se uma mancha marrom ou marrom avermelhada.

Sensibilidade: 0,25 µg de Ba. *Concentração limite:* 1 em 200 000.

O reagente consiste em uma solução aquosa de rodizonato de sódio a 0,5%. A solução não se conserva bem, de modo que somente pequenas quantidades devem ser preparadas de cada vez.

Na presença de estrôncio, a mancha marrom avermelhada de rodizonato de bário é tratada com ácido clorídrico 0,5M; o rodizonato de estrôncio dissolve-se, enquanto o derivado de bário é convertido em um sal ácido vermelho brilhante. A reação é melhor efetuada sobre um papel de reação à gota, conforme acima indicado.

Trate a mancha marrom avermelhada com 1 gota de ácido clorídrico 0,5M. Se o bário estiver presente, formar-se-á uma mancha vermelha brilhante; se ausente, a mancha desaparecerá.

Sensibilidade: 0,5 µg de Ba na presença de 50 vezes a quantidade de Sr. *Concentração limite:* 1 em 90 000.

8. Etanol anidro e éter: uma mistura 1 + 1 destes solventes não dissolve o nitrato de bário ou cloreto de bário anidros (distinção do estrôncio e cálcio). Os sais devem ser aquecidos a 180°C antes do ensaio, para remover toda a água de cristalização. Este ensaio pode ser aplicado para separar o bário do estrôncio e/ou cálcio.

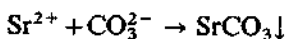
9. Ensaio por via seca (coloração da chama): os sais de bário, quando aquecidos na chama não-luminosa do bico de Bunsen, conferem uma cor verde amarelada à chama. Visto que a maioria dos sais de bário, com exceção do cloreto, é não-volátil, o fio de platina é umedecido com ácido clorídrico concentrado antes de ser mergulhado na substância. O sulfato é primeiramente reduzido a sulfeto na chama redutora, então umedecido com ácido clorídrico concentrado e reintroduzido na chama.

III.32 ESTRÔNCIO, Sr (A_r = 87,62). O estrôncio é um metal branco prateado, maleável e dúctil. Funde a 771°C. Suas propriedades são análogas às do bário.

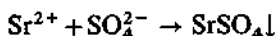
Reações dos íons estrôncio. Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução 0,25M de cloreto de estrôncio, $SrCl_2 . 6H_2O$, ou de nitrato de estrôncio, $Sr(NO_3)_2$.

1. Solução de amônia: nenhum precipitado.

2. Solução de carbonato de amônio: precipitado branco de carbonato de estrôncio:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3\downarrow$$

O carbonato de estrôncio é um tanto menos solúvel que o carbonato de bário; fora disso, suas características (ligeira solubilidade em sais de amônio, decomposição com ácidos) são semelhantes às deste último.

3. *Ácido sulfúrico diluído:* precipitado branco de sulfato de estrôncio:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$$

A solubilidade do precipitado não é desprezível (0,097 g ℓ^{-1}, K_s = 2,8 × 10^{-7}). O precipitado é insolúvel em solução de sulfato de amônio, mesmo em ebulição (distinção do cálcio) e levemente solúvel em ácido clorídrico em ebulição. Ele é quase completamente convertido no carbonato correspondente por ebulição com uma solução de carbonato de sódio concentrado:

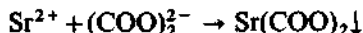
$$SrSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftarrows SrCO_3\downarrow + SO_4^{2-}$$

O carbonato de estrôncio é menos solúvel que o sulfato de estrôncio (solubilidade: 5,9 mg de $SrCO_3$ ℓ^{-1}, K_s = 1,6 × 10^{-9} à temperatura ambiente).

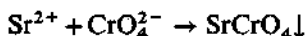
Após a filtragem da solução, o precipitado pode ser dissolvido em ácido clorídrico, assim os íons estrôncio podem ser transferidos para a solução.

4. *Solução saturada de sulfato de cálcio:* precipitado branco de sulfato de estrôncio, formado lentamente a frio, mas muito rapidamente por ebulição (distinção do bário).

5. *Solução de oxalato de amônio:* precipitado branco de oxalato de estrôncio:

$$Sr^{2+} + (COO)_2^{2-} \rightarrow Sr(COO)_2\downarrow$$

O precipitado é escassamente solúvel em água (0,039 g ℓ^{-1}, K_s = 5 × 10^{-8}). O ácido acético não o ataca; os ácidos minerais, contudo, dissolvem o precipitado.

6. *Solução de cromato de potássio:* precipitado amarelo de cromato de estrôncio:

$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4\downarrow$$

O precipitado é consideravelmente solúvel em água (1,2 g ℓ^{-1}, K_s = 3,5 × 10^{-5}); com soluções diluídas de estrôncio, portanto, nenhum precipitado ocorre. O precipitado é solúvel em ácido acético (distinção do bário) e em ácidos minerais, pelas mesmas razões descritas na seção referente ao bário (cf. Seção **III.31**, reação 6).

7. *Reagente rodizonato de sódio:* precipitado marrom avermelhado de rodizonato de estrôncio em solução neutra. O ensaio é efetuado para os elementos do grupo IV. O bário reage de modo semelhante e um método para detecção do bário na presença de estrôncio foi descrito anteriormente (Seção **III.31**, reação 7). Para detectar estrôncio na presença de bário, este último é convertido em cromato de bário insolúvel. O cromato de bário não reage com o rodizonato de sódio, mas o cromato de estrôncio mais solúvel reage normalmente.

Se o bário estiver ausente, coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre um papel de reação à gota ou sobre uma placa de toque e adicione 1 gota do reagente. Produz-se um precipitado, ou coloração, vermelho-marrom.

Sensibilidade: 4 μg de Sr. *Concentração limite:* 1 em 13 000.

Se o bário estiver presente, proceda como se segue: impregne um papel de filtro quantitativo ou papel de reação à gota com uma solução saturada de cromato de potássio e seque-o. Coloque 1 gota da solução de teste sobre o papel e, após um minuto, coloque 1 gota do reagente sobre o ponto umedecido. Forma-se uma mancha ou anel vermelho-marrom.

Sensibilidade: 4 μg de Sr na presença de 80 vezes a quantidade de bário. *Concentração limite:* 1 em 13 000.

Para maiores detalhes do reagente, veja Seção **III.31**, reação 7.

8. *Etanol anidro e éter:* uma mistura 1 + 1 destes solventes não dissolve o nitrato de estrôncio anidro, mas dissolve o cloreto de estrôncio anidro. O ensaio pode ser utilizado para separação de cálcio, estrôncio e bário.

O ensaio pode ser efetuado como se segue: precipite o estrôncio como carbonato. Filtre o precipitado, dissolva uma parte em ácido clorídrico e a outra em ácido nítrico. Evapore as duas soluções sobre vidros de relógio separados até a secura, aqueça o resíduo a 180°C durante 30 minutos e tente dissolver os resíduos em alguns mililitros do solvente.

9. *Ensaio por via seca* (coloração da chama): os compostos voláteis de estrôncio, especialmente o cloreto, conferem uma cor vermelho-carmim característica à chama não-luminosa do bico de Bunsen (veja observações em bário).

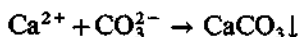
III.33 CÁLCIO, Ca (A_r = 40,08). O cálcio é um metal branco prateado, relativamente mole. Funde a 845°C. É atacado pelo oxigênio atmosférico e pela umidade, formando o óxido e/ou hidróxido de cálcio. O cálcio decompõe a água com formação de hidróxido de cálcio e hidrogênio.

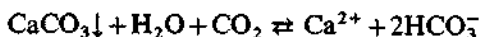
O cálcio forma o catíon cálcio (II), Ca^{2+}, em soluções aquosas. Seus sais são normalmente pós brancos e formam soluções incolores, a menos que o aníon seja colorido. O cloreto de cálcio sólido é higroscópico e é freqüentemente usado como agente secante. O cloreto de cálcio e o nitrato de cálcio dissolvem-se facilmente em etanol ou em uma mistura 1 + 1 de etanol anidro e éter dietílico.

Reações dos íons cálcio. Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,5M de cloreto de cálcio, $CaCl_2 . 6H_2O$.

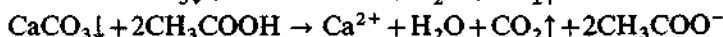
1. *Solução de amônia:* nenhum precipitado, pois o hidróxido de cálcio é bastante solúvel. Com um precipitante envelhecido, pode ocorrer uma turbidez, devido à formação de carbonato de cálcio (cf. Seção **III.31**, reação 1).

2. *Solução de carbonato de amônio:* precipitado branco amorfo de carbonato de cálcio:

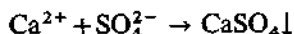
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

que, por ebulição, se torna cristalino. O precipitado é solúvel em água que contenha um excesso de ácido carbônico (por exemplo, água de soda recém-preparada), devido à formação de hidrogenocarbonato de cálcio solúvel:

$$CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Fervendo, o precipitado reaparece, porque o dióxido de carbono é removido durante o processo e a reação processa-se para a esquerda. Os íons bário e estrôncio reagem do mesmo modo.

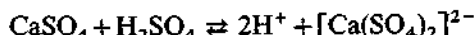
O precipitado é solúvel em ácidos, principalmente em ácido acético:

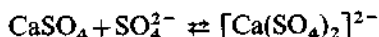
$$CaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$CaCO_3\downarrow + 2CH_3COOH \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow + 2CH_3COO^-$$

O carbonato de cálcio é ligeiramente solúvel em soluções de sais de amônio de ácidos fortes (cf. Seção **III.31**, reação 2).

3. *Ácido sulfúrico diluído:* precipitado branco de sulfato de cálcio:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$$

O precipitado é consideravelmente solúvel em água (0,61 g de Ca^{2+}, 2,06 g de $CaSO_4$ ou 2,61 g de $CaSO_4.2H_2O$ ℓ^{-1}, $K_s = 2{,}3 \times 10^{-4}$), sendo, pois, mais solúvel que o sulfato de bário ou estrôncio. Na presença de etanol, a solubilidade é muito menor.

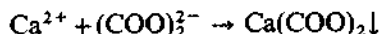
O precipitado dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado a quente:

$$CaSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + [Ca(SO_4)_2]^{2-}$$

O mesmo complexo é formado, se o precipitado for aquecido com solução de sulfato de amônio a 10%:

$$CaSO_4 + SO_4^{2-} \rightleftarrows [Ca(SO_4)_2]^{2-}$$

Embora a dissolução em sulfato de amônio possa não ser completa, os íons cálcio podem ser detectados no filtrado com oxalato, após a neutralização com amônia.

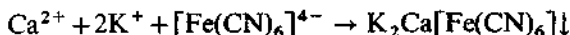
4. *Solução saturada de sulfato de cálcio:* nenhum precipitado é formado (diferença do estrôncio e bário).

5. *Solução de oxalato de amônio:* precipitado branco de oxalato de cálcio, imediatamente de soluções concentradas e lentamente de soluções diluídas:

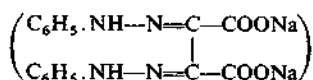
$$Ca^{2+} + (COO)_2^{2-} \rightarrow Ca(COO)_2\downarrow$$

A precipitação é facilitada, tornando a solução alcalina com amônia. O precipitado é praticamente insolúvel em água (6,53 mg ℓ^{-1} de $Ca(COO)_2$, $K_s = 2{,}6 \times 10^{-9}$), insolúvel em ácido acético, mas facilmente solúvel em ácidos minerais (cf. Seção **I.28**).

6. *Solução de cromato de potássio:* nenhum precipitado com soluções diluídas e nem com soluções concentradas na presença de ácido acético (cf. Seção **III.31**, reação 6).

7. *Solução de hexacianoferrato (II) de potássio:* precipitado branco de um sal misto:

$$Ca^{2+} + 2K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow K_2Ca[Fe(CN)_6]\downarrow$$

Na presença de cloreto de amônio, o ensaio é mais sensível. Neste caso, os íons potássio são substituídos pelos íons amônio no precipitado. O ensaio pode ser utilizado para distinguir cálcio do estrôncio; contudo, os íons bário e magnésio interferem.

8. Reagente osazona dihidroxitartarato de sódio:

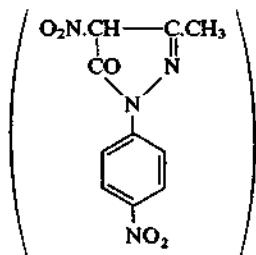
$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5.NH{-}N{=}C{-}COONa \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5.NH{-}N{=}C{-}COONa \end{array}\right)$$

precipitado amarelo do sal de cálcio, fracamente solúvel. Todos os outros metais, com exceção dos alcalinos e dos sais de amônio, devem estar ausentes. O magnésio não interfere, desde que a sua concentração não exceda de 10 vezes a do cálcio.

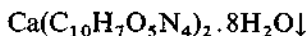
Coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre uma placa de toque preta ou sobre um vidro de relógio preto e adicione um pequeno fragmento do reagente sólido. Se o cálcio estiver ausente, o reagente dissolver-se-á completamente. A presença de cálcio é revelada pela formação, por cima da superfície do líquido, de um filme branco que posteriormente se separa como um precipitado denso.

Sensibilidade: 0,01 μg de Ca. *Concentração limite:* 1 em 5 000 000.

Esse reagente tem utilidade, entre outras, para a diferenciação entre a água de torneira e a destilada: obtém-se um resultado positivo com uma mistura de 1 parte de água de torneira e 30 partes de água destilada.

9. Reagente ácido picrolônico (ou 1-p-nitrofenil-3-metil-4-nitro-5-pirazolona):

$$\left(\begin{array}{c} O_2N.CH{-}C.CH_3 \\ |\qquad\;\; \| \\ CO\quad\;\; N \\ \diagdown\;\;\diagup \\ N \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ NO_2 \end{array}\right)$$

cristais retangulares característicos de picrolonato de cálcio

$$Ca(C_{10}H_7O_5N_4)_2.8H_2O\downarrow$$

em soluções neutras ou de ácido acético. O estrôncio e o bário dão precipitados, mas de forma cristalina diferente. Numerosos elementos, incluindo cobre, chumbo, tório, ferro, alumínio, cobalto, níquel e bário, interferem.

Coloque 1 gota da solução de teste (neutra ou acidificada com ácido acético) na cavidade de uma placa de toque *aquecida* e adicione 1 gota de uma solução saturada de ácido picrolônico. São produzidos cristais retangulares característicos.

Sensibilidade: 100 μg (em 5 ml). *Concentração limite:* 1 em 50 000.

A sensibilidade é 0,01 μg (em 0,01 ml), quando observado ao microscópio.

10. Ensaio de sulfato de cálcio dihidratado (ao microscópio): esta é uma excelente prova confirmatória para cálcio no grupo IV, pois envolve a utilização de um microscópio (aumento de cerca de 110 vezes). Os sais devem estar presentes, de preferência, como nitratos.

Evapore algumas gotas da solução de teste sobre um vidro de relógio à secura, em banho-maria, dissolva o resíduo em algumas gotas de água,

transfira para uma lâmina de microscópio e adicione uma diminuta gota de ácido sulfúrico diluído. (Pode ser necessário aquecer a lâmina suavemente em banho-maria, até que a cristalização se inicie nas bordas.) Observando através de um microscópio, serão visíveis, se o cálcio estiver presente, feixes de agulhas ou prismas alongados.

Concentração limite: 1 em 6 000.

11. Etanol anidro (ou um mistura de 1 + 1 de etanol anidro e éter dietílico) dissolve o cloreto de cálcio anidro e o nitrato de cálcio anidro. Para detalhes práticos, veja Seção **III.32**, reação 8.

12. Ensaio por via seca (coloração da chama): os compostos voláteis de cálcio conferem uma cor vermelha amarelada à chama do bico de Bunsen (veja observações na seção referente a bário).

III.34 QUINTO GRUPO DE CATÍONS: MAGNÉSIO, SÓDIO, POTÁSSIO E AMÔNIO

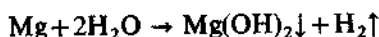
Reagente do grupo: não existe um reagente comum para os catíons deste grupo.

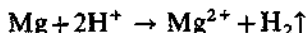
Reação do grupo: os catíons do quinto grupo não reagem com ácido clorídrico, sulfeto de hidrogênio, sulfeto de amônio ou (na presença de sais de amônio) com carbonato de amônio. Reações especiais ou ensaios da chama podem ser usados para suas identificações.

Dos catíons deste grupo, o magnésio apresenta reações análogas aos catíons do quarto grupo. Entretanto, na presença de sais de amônio, o carbonato de magnésio é solúvel; portanto, durante o decorrer da análise sistemática (quando consideráveis quantidades de sais de amônio são formados na solução), o magnésio não precipitará com os catíons do quarto grupo.

As reações dos íons amônio são bastante semelhantes às do íon potássio, pois o raio iônico destes dois íons é quase idêntico.

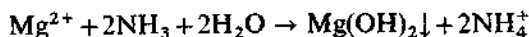
III.35 MAGNÉSIO, Mg (A_r = 24,305). O magnésio é um metal branco, maleável e dúctil. Funde a 650°C. Queima facilmente em ar ou oxigênio com uma luz branca brilhante, formando o óxido MgO e o nitreto Mg_3N_2. O metal é lentamente decomposto pela água à temperatura ambiente, mas, no ponto de ebulição da água, a reação processa-se rapidamente:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

Na ausência de sais de amônio, o hidróxido de magnésio é praticamente insolúvel. O magnésio dissolve-se facilmente em ácidos:

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow$$

O magnésio forma o catíon divalente Mg^{2+}. Seu óxido, hidróxido, carbonato e fosfato são insolúveis; os outros sais são solúveis. Eles têm sabor amargo. Alguns dos sais são higroscópicos.

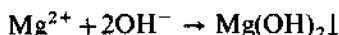
Reações dos íons magnésio. Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução 0,5M de cloreto de magnésio, $MgCl_6.6H_2O$, ou sulfato de magnésio, $MgSO_4.7H_2O$.

1. Solução de amônia: precipitação parcial de hidróxido de magnésio branco, gelatinoso:

$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

O precipitado é muito escassamente solúvel em água (12 mg ℓ^{-1}, K_s = 3,4 × 10^{-11}), mas facilmente solúvel em sais de amônio.

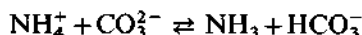
Com a evolução da reação, a concentração dos íons amônio, devido à dissociação do sal de amônio completamente ionizado, aumenta e conseqüentemente a concentração dos íons hidroxila diminui por causa do efeito do íon comum (cf. Seção **I.27**). A pequena concentração do íon hidroxila, já baixa, diminui ainda mais, de modo que uma grande parte do sal de magnésio permanece na solução. Na presença de uma concentração suficiente de sais de amônio, a concentração do íon hidroxila é reduzida a um valor tal que o produto de solubilidade do $Mg(OH)_2$ não será alcançado (cf. Seção **I.28**); por isso, o magnésio não é precipitado pela solução de amônia na presença de cloreto de amônio ou de outros sais de amônio.

2. *Solução de hidróxido de sódio:* precipitado branco de hidróxido de magnésio insolúvel em excesso de reagente, mas facilmente solúvel em soluções de sais de amônio:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

3. *Solução de carbonato de amônio:* na ausência de sais de amônio, forma-se um precipitado branco de carbonato básico de magnésio:

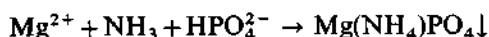
$$5Mg^{2+} + 6CO_3^{2-} + 7H_2O \rightarrow 4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 5H_2O\downarrow + 2HCO_3^-$$

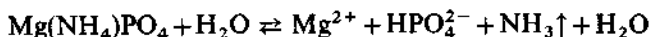
Na presença de sais de amônio, nenhuma precipitação ocorre, já que o equilíbrio

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

se desloca no sentido da formação dos íons hidrogenocarbonato (bicarbonato). Sendo elevado o produto de solubilidade do precipitado (K_s do $MgCO_3$ puro é de 1 × 10^{-5}), a concentração dos íons carbonato necessária para produzir um precipitado não será alcançada.

4. *Solução de carbonato de sódio:* precipitado branco, volumoso, de carbonato básico (cf. reação 3), insolúvel em soluções alcalinas, mas facilmente solúvel em ácidos e em soluções de sais de amônio.

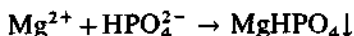
5. *Solução de hidrogenofosfato de dissódio:* precipitado branco, cristalino, de fosfato de magnésio e amônio, $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$, na presença de cloreto de amônio (para impedir a precipitação do hidróxido de magnésio) e soluções de amônia:

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightarrow Mg(NH_4)PO_4\downarrow$$

O precipitado é escassamente solúvel em água, solúvel em ácido acético e em ácidos minerais. A solubilidade normal do $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$ é aumentada por sua hidrólise em água:

$$Mg(NH_4)PO_4 + H_2O \rightleftarrows Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3\uparrow + H_2O$$

Essa tendência é reduzida por quantidades moderadas de amônia (considera-se que o composto é muito escassamente solúvel em solução de amônia a 2,5%). O precipitado separa-se lentamente das soluções diluídas, devido à sua tendência para formar soluções supersaturadas; geralmente, isso pode ser

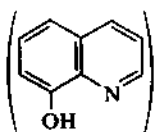
evitado pelo resfriamento e fricção do tubo de ensaio ou do béquer, logo abaixo da superfície do líquido, com um bastão de vidro.

Produz-se um precipitado branco, floculante, de hidrogenofosfato de magnésio, $MgHPO_4$, em soluções neutras:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MgHPO_4\downarrow$$

6. Reagente difenilcarbazida ($C_6H_5.NH.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$): a solução de sal de magnésio é tratada com solução de hidróxido de sódio (será formado um precipitado de hidróxido de magnésio), então, com algumas gotas do reagente difenilcarbazida e a solução filtrada. Lavando o precipitado com água quente, observar-se-á que ele adquire uma cor vermelho-violeta, devido à formação de um sal complexo ou de um complexo de adsorção. Os metais dos grupos II e III interferem e devem, portanto, estar ausentes.

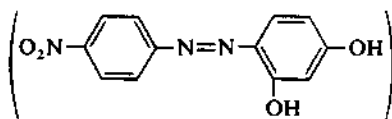
O reagente é preparado dissolvendo 0,2 g de difenilcarbazida em 10 ml de ácido acético glacial e diluindo para 100 ml com etanol.

7. Reagente 8-hidroxiquinoleína ou "oxina":

N
OH

quando uma solução de um sal de magnésio, contendo cloreto de amônio, é tratada com 1-2 ml de reagente que se tornou fortemente amoniacal por adição de 3-4 ml de solução diluída de amônia e a mistura é aquecida ao ponto de ebulição, obtém-se um precipitado amarelo do sal complexo $Mg(C_9H_6N.O)_2.4H_2O$. Todos os outros metais, exceto o sódio e o potássio, devem estar ausentes.

O reagente é preparado dissolvendo 2 g de oxina em 100 ml de ácido acético 2M.

8. Reagente p*-nitrobenzeno-azo-resorcinol (ou magneson I):*

O_2N—N=N—OH
OH

este ensaio depende da adsorção do reagente, que é um corante, sobre o $Mg(OH)_2$ em solução alcalina, com o qual se produz uma laca azul. Trate 2 ml da solução de teste, ligeiramente acidificada com ácido clorídrico, com 1 gota do reagente e uma quantidade suficiente de solução 2M de hidróxido de sódio para tornar a solução fortemente alcalina (2-3 ml). Aparece um precipitado azul. É uma excelente prova confirmatória em macroanálise, mas é essencial realizar um ensaio em branco com os reagentes que, freqüentemente, produzem uma coloração azul. Por essa razão, deve ser procurado um precipitado azul. Todos os metais, exceto os alcalinos, devem estar ausentes.

Os sais de amônio reduzem a sensibilidade do ensaio, impedindo a precipitação do $Mg(OH)_2$; portanto, devem ser eliminados.

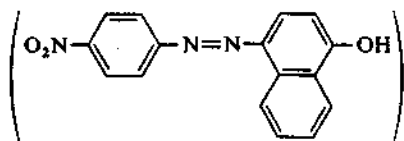
O reagente (para macroanálise) consiste em uma solução a 0,5% de *p*-nitrobenzeno-azo-resorcinol em hidróxido de sódio 0,2M.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque e adicione 1-2 gotas do reagente. É essencial que a solução seja fortemente alcalina; é recomendável a adição de 1 gota de hidróxido de sódio 2M. De acordo com a concentração de magnésio, forma-se um precipitado azul ou o reagente violeta avermelhado assume uma cor azul. Um teste comparativo com água destilada deve ser efetuado.

Sensibilidade: 0,5 μg de M. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

Não deve ser usado papel de filtro nem papel de reação à gota.

Um agente alternativo é o *p*-nitrobenzeno-azo-α-naftol ou magneson II

O_2N — N=N — OH

que produz a mesma mudança de cor como o magneson I, mas tem a vantagem de ser mais sensível (sensibilidade: 0,2 μg de Mg, concentração limite: 1 em 250 000), e seu poder corante é menor, de modo que o ensaio em branco não é tão intensamente colorido. Seu modo de preparação e o uso são idênticos ao descrito acima para o magneson I.

9. *Reagente amarelo-de-titã:* o amarelo-de-titã (também conhecido como amarelo-de-clayton) é um corante amarelo solúvel em água. Ele é adsorvido pelo hidróxido de magnésio, produzindo um precipitado vermelho intenso. O bário e o cálcio não reagem, mas intensificam a cor vermelha. Todos os elementos do grupo I ao III devem ser removidos, antes de efetuar o ensaio.

Coloque 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque, introduza 1 gota de reagente e 1 gota de hidróxido de sódio 2M. Produz-se um precipitado (ou coloração) vermelho.

Uma técnica alternativa consiste em tratar 0,5 ml de solução de teste neutra ou ligeiramente ácida com 0,2 ml de solução 2M de hidróxido de sódio. Produz-se um precipitado (ou coloração) vermelho.

Sensibilidade: 1,5 μg de Mg. *Concentração limite:* 1 em 33 000.

O reagente consiste em uma solução aquosa a 0,1% de amarelo-de-titã.

10. *Reagente quinalizarina:* precipitado ou coloração nitidamente azul com sais de magnésio. A coloração pode ser facilmente distinguida da cor violeta-azul do reagente. Adicionando um pouco de água de bromo, a cor desaparece (diferença do berílio). Os metais alcalino-terrosos e o alumínio não interferem sob as condições do ensaio, mas todos os elementos dos grupos I ao III devem ser removidos. Os fosfatos e grandes quantidades de sais de amônio diminuem a sensibilidade da reação.

Coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota de água destilada nas cavidades adjacentes de uma placa de toque e adicione 2 gotas do reagente para cada uma. Se a solução estiver ácida, o reagente a tornará vermelha amarelada. Adicione hidróxido de sódio 2M até a cor mudar para violeta

e um posterior excesso para aumentar o volume para 25% a 50%. Aparece um precipitado ou coloração azul: o ensaio em branco tem uma cor violeta-azul.

Sensibilidade: 0,25 µg de Mg. *Concentração limite:* 1 em 200 000.

O reagente é preparado dissolvendo 0,01-0,02 g de quinalizarina em 100 ml de álcool. Alternativamente, pode ser usada uma solução a 0,05% de hidróxido de sódio 0,1M.

11. Ensaio por via seca (ensaio do maçarico de sopro): todos os compostos de magnésio, quando calcinados sobre carvão na presença de carbonato de sódio, são convertidos em óxido de magnésio branco, que brilha quando aquecido. Umedecendo com 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e reaquecendo fortemente, obtém-se uma massa rosa-pálido.

III.36 POTÁSSIO, K (A_r = 39,098). O potássio é um metal branco prateado e mole. Funde a 63,5°C. Ele permanece inalterado no ar seco, mas é rapidamente oxidado no ar úmido, cobrindo-se com um filme azul. O metal decompõe-se violentamente em água, desprendendo hidrogênio e queimando com uma chama violeta:

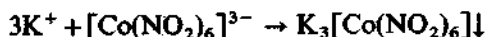
$$2K^+ + 2H_2O \rightarrow 2K^+ + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Comumente, o potássio é guardado em nafta solvente.

Os sais de potássio contêm o catíon monovalente K^+. Estes sais são geralmente solúveis e formam soluções incolores, a menos que o aníon seja colorido.

Reações dos íons potássio. Uma solução M de cloreto de potássio, KCl, pode ser usada para estes ensaios.

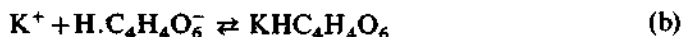
1. Solução de hexanitritocobaltato (III) de sódio, $Na_3[Co(NO_2)_6]$: precipitado amarelo de hexanitritocobaltato (III) de potássio:

$$3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácido acético diluído. Se quantidades maiores de sódio estiverem presentes (ou se o reagente for adicionado em excesso), formar-se-á um sal misto, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. O precipitado forma-se imediatamente em soluções concentradas e lentamente em soluções diluídas; a precipitação pode ser acelerada por aquecimento. Os sais de amônio dão um precipitado semelhante e devem estar ausentes. Em soluções alcalinas, obtém-se um precipitado marrom ou preto de hidróxido de cobalto (III), $Co(OH)_3$. Os iodetos e outros agentes redutores interferem e devem ser removidos antes de efetuar o ensaio.

2. Solução de ácido tartárico (ou solução de hidrogenotartarato de sódio): precipitado branco, cristalino, de hidrogenotartarato de potássio:

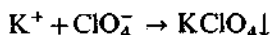
$$K^+ + H_2.C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow + H^+ \qquad (a)$$

e

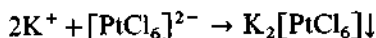
$$K^+ + H.C_4H_4O_6^- \rightleftarrows KHC_4H_4O_6 \qquad (b)$$

Se o ácido tartárico for usado, a solução deverá ser tamponada com acetato de sódio, pois o ácido forte, formado na reação (a), dissolve o precipitado. Os álcalis fortes também dissolvem o precipitado.

O precipitado é ligeiramente solúvel em água (3,26 g ℓ^{-1}, $K_s = 3 \times 10^{-4}$), mas praticamente insolúvel em etanol a 50%. A precipitação é acelerada por agitação vigorosa da solução, por fricção das paredes do recipiente com um bastão de vidro e por adição de álcool. Os sais de amônio produzem um precipitado semelhante e devem estar ausentes.

3. *Solução de ácido perclórico ($HClO_4$):* precipitado branco, cristalino, de perclorato de potássio, $KClO_4$, de soluções não muito diluídas:

$$K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4\downarrow$$

O precipitado é ligeiramente solúvel em água (3,2 g ℓ^{-1} e 198 g ℓ^{-1} a 0° e 100°C, respectivamente) e insolúvel em álcool absoluto. A solução alcoólica não deve ser aquecida, pois pode provocar uma perigosa explosão. Esta reação não é afetada pela presença de sais de amônio.

4. *Reagente ácido hexacloroplatínico (IV), $H_2[PtCl_6]$:* precipitado amarelo de hexacloroplatinato (IV) de potássio:

$$2K^+ + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow K_2[PtCl_6]\downarrow$$

Em soluções concentradas, a precipitação é instantânea; em soluções diluídas, a precipitação ocorre lentamente em repouso, mas pode ser acelerada pelo resfriamento e fricção das paredes do frasco com um bastão de vidro. O precipitado é ligeiramente solúvel em água, mas é quase insolúvel em álcool a 75%. Os sais de amônio dão um precipitado semelhante e devem estar ausentes.

O reagente é preparado dissolvendo 2,6 g de ácido cloroplatínico hidratado, $H_2[PtCl_6].6H_2O$, em 10 ml de água; devido a seu custo elevado, somente pequenas quantidades devem ser empregadas e todos os precipitados colocados no frasco de resíduos de platina.

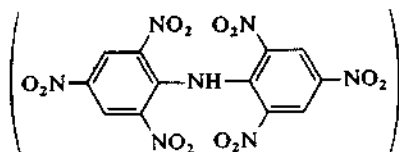
5. *Ensaio de hexanitritocobaltato (III) de sódio – nitrato de prata:* esta é uma modificação da reação 1 e é aplicável para soluções isentas de halogênio. A precipitação dos sais de potássio com hexanitritocobaltato (III) de sódio e solução de nitrato de prata dá o composto $K_2Ag[Co(NH_2)_6]$, que é menos solúvel que o composto de sódio correspondente $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, e por isso o teste é mais sensível. Os sais de lítio, tálio e amônio devem estar ausentes, pois eles dão precipitados com solução de hexanitritocobaltato (III) de sódio.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou de ácido acético sobre uma placa de toque preta e adicione 1 gota de solução 0,1M de nitrato de prata e uma pequena quantidade de hexanitritocobaltato (III) de sódio, finamente pulverizado. Aparece um precipitado ou turbidez de cor amarela.

Sensibilidade: 1 μg de K. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

Se a solução de nitrato de prata não for adicionada, a sensibilidade será 4 μg de K.

6. *Reagente dipicrilamina ou hexanitrodifenilamina:*

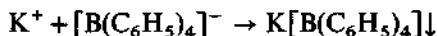
NO_2 O_2N
O_2N—NH—NO_2
NO_2 O_2N

o átomo de hidrogênio do grupo NH é substituível por metais; o sal de sódio é solúvel em água, produzindo uma solução amarela. Com soluções de sais de potássio, a última dá um precipitado vermelho alaranjado, cristalino, do derivado de potássio. O ensaio é aplicável na presença de 80 vezes a quantidade de sódio e 130 vezes a de lítio. Os sais de amônio devem ser removidos antes de efetuar o ensaio. O magnésio não interfere.

Coloque 1 gota da solução de teste de caráter neutro sobre um papel de reação à gota e imediatamente adicione 1 gota do reagente ligeiramente alcalino. Obtém-se uma mancha vermelha alaranjada, que não é afetada por tratamento com 1-2 gotas de ácido clorídrico M.

Sensibilidade: 3 µg de K. *Concentração limite:* 1 em 10 000.

O reagente é preparado dissolvendo 0,2 g de dipicrilamina em 20 ml de carbonato de sódio 0,05M em ebulição e filtrando o líquido resfriado.

7. *Ensaio de borotetrafenil de sódio:* o potássio forma um precipitado branco em soluções neutras ou na presença de ácido acético:

$$K^+ + [B(C_6H_5)_4]^- \rightarrow K[B(C_6H_5)_4]\downarrow$$

O precipitado é quase insolúvel em água (0,053 g ℓ^{-1}, $K_s = 2{,}25 \times 10^{-8}$); o potássio será precipitado quantitativamente, se um pequeno excesso do reagente for utilizado (0,1-0,2%). O precipitado é solúvel em ácidos, álcalis fortes e acetona. Os íons rubídio, césio, tálio (I) e amônio interferem.

O reagente é preparado dissolvendo 3,42 g de borotetrafenil de sódio, $Na[B(C_6H_5)_4]$, (M_r = 342,2), em água e diluindo-o para 100 ml. Esta solução de aproximadamente 0,1M pode ser guardada por duas semanas. Se a solução não é límpida, ela deve ser filtrada.

8. *Ensaio por via seca* (coloração da chama): os compostos de potássio, de preferência o cloreto, colorem de violeta (lilás) a chama não-luminosa do bico de Bunsen. A chama amarela produzida por pequenas quantidades de sódio mascara a cor violeta, mas observando a chama através de dois vidros de azul de cobalto, de espessura normal, as raias amarelas de sódio são absorvidas e a chama de potássio violeta avermelhada torna-se visível. Uma solução de alume de cromo (310 g ℓ^{-1}) com 3 cm de espessura também pode ser usada como um bom filtro.

III.37 SÓDIO, Na (A_r = 22,99). O sódio é um metal branco prateado e mole. Funde a 97,5°C. Ele oxida rapidamente no ar úmido e deve, portanto, ser mantido em nafta solvente ou xilênio. O metal reage violentamente com a água, formando hidróxido de sódio e hidrogênio:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Em seus sais, o sódio aparece como catíon monovalente Na^+. Estes sais formam soluções incolores, a menos que o aníon seja colorido; quase todos os sais de sódio são solúveis em água.

Reações dos íons sódio. Para o estudo destas reações, pode ser empregada uma solução M de cloreto de sódio, NaCl.

1. *Solução de acetato de uranilo e magnésio:* precipitado amarelo, cristalino, de acetato de uranilo, magnésio e sódio, $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$,

obtido de soluções concentradas. A adição de cerca de um terço de volume de álcool auxilia a precipitação:

$$Na^+ + Mg^{2+} + 3UO_2^{2+} + 9CH_3COO^- \rightarrow NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9\downarrow$$

O reagente é preparado como se segue: dissolva 10 g de acetato de uranilo em 6 g de ácido acético glacial e em 100 ml de água (solução *a*). Dissolva 33 g de acetato de magnésio em 10 g de ácido acético e 100 ml de água (solução *b*). Misture as duas soluções *a* e *b*, deixe repousar por 24 horas e filtre. Alternativamente, um reagente de concentração equivalente pode ser preparado, dissolvendo acetato de uranilo e magnésio no volume apropriado de água ou de ácido acético M.

2. *Solução de ácido cloroplatínico, ácido tartárico ou hexanitritocobaltato (III) de sódio:* nenhum precipitado com soluções de sais de sódio.

3. *Reagente acetato de uranilo e zinco:* às vezes, este é preferível ao acetato de uranilo e magnésio, no caso de efetuar um ensaio sensível para sódio. Obtém-se acetato de uranilo, zinco e sódio, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 . 9H_2O$, amarelo, cristalino. A reação é bastante seletiva para sódio. A sensibilidade da reação é afetada pelo cobre, mercúrio, cádmio, alumínio, cobalto, níquel, manganês, zinco, cálcio, estrôncio, bário e amônio, quando presentes em concentrações excedentes a 5 g ℓ^{-1}; os sais de potássio e lítio serão precipitados, se suas concentrações em solução excederem a 5 g ℓ^{-1} e 1 g ℓ^{-1}, respectivamente.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre uma placa de toque preta ou sobre um vidro de relógio preto, adicione 8 gotas do reagente e agite com um bastão de vidro. Forma-se uma turvação ou um precipitado de cor amarela.

Sensibilidade: 12,5 µg de Na. *Concentração limite:* 1 em 4 000.

O reagente é preparado como se segue: dissolva 10 g de acetato de uranilo em 25 ml de ácido acético a 30%, aquecendo se necessário, e dilua com água para 50 ml (solução *a*). Em um recipiente separado, agite 30 g de acetato de zinco com 25 ml de ácido acético a 30% e dilua com água para 50 ml (solução *b*). Misture as duas soluções *a* e *b*, e adicione uma pequena quantidade de cloreto de sódio. Deixe repousar por 24 horas e filtre o precipitado.

Alternativamente, um reagente de concentração equivalente pode ser preparado, dissolvendo o acetato de uranilo e zinco no volume apropriado de água ou de ácido acético M.

4. *Ensaios por via seca* (coloração da chama): a chama não-luminosa do bico de Bunsen é colorida de um amarelo intenso pelos vapores de sais de sódio. A cor não é visível, quando observada através de dois vidros de azul-de-cobalto, de espessura normal. Quantidades diminutas de sais de sódio dão este ensaio, e somente quando a cor é intensa e persistente é que quantidades consideráveis de sódio estão presentes.

III.38 ÍON AMÔNIO, NH^+ (M_r = 18,038).[1] Os íons amônio são derivados do amoníaco, NH_3, e do íon hidrogênio, H^+. As características destes íons são semelhantes às dos íons de metais alcalinos. Por eletrólise com um cáto-

1. M_r = massa molecular relativa. (N. do T.)

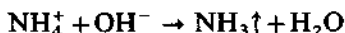
do de mercúrio, pode ser preparado um amálgama de amônio que possui propriedades análogas ao amálgama de sódio ou potássio.

Os sais de amônio são geralmente compostos solúveis em água, formando soluções incolores (a menos que o aníon seja colorido). Por aquecimento, todos os sais de amônio decompõem-se em amoníaco e no ácido correspondente. A menos que o ácido não seja volátil, os sais podem ser quantitativamente removidos de misturas secas por aquecimento.

As reações dos íons amônio são, em geral, semelhantes às do potássio, devido aos tamanhos dos dois íons serem quase idênticos.

Reações dos íons amônio. Para o estudo destas reações, pode ser usada uma solução M de cloreto de amônio, NH_4Cl.

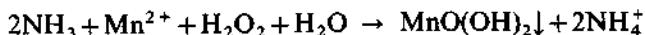
1. Solução de hidróxido de sódio: desprende-se amônia gasosa (gás amoníaco) por aquecimento:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

Esta pode ser identificada por: *a*) seu odor (cheire cuidadosamente os vapores, após retirar o tubo de ensaio ou o pequeno béquer da chama); *b*) pela formação de fumaças brancas de cloreto de amônio, quando um bastão de vidro umedecido com ácido clorídrico concentrado é mantido no vapor; *c*) pela mudança da cor vermelha para azul do papel de tornassol ou do papel curcuma para marrom; *d*) por sua facilidade para tornar preto o papel de filtro umedecido com solução de nitrato de mercúrio (I) (este é um teste muito confiável [1]); *e*) o papel de filtro umedecido com uma solução de cloreto de manganês (II) e peróxido de hidrogênio dá uma cor marrom, devido à oxidação do manganês pela solução alcalina assim formada.

Em *d,* acima, forma-se uma mistura de amidonitrato de mercúrio (II) (precipitado branco) e mercúrio (precipitado preto):

$$2NH_3 + Hg_2^{2+} + NO_3^- \rightarrow Hg(NH_2)NO_3\downarrow + Hg\downarrow + NH_4^+$$

Em *e,* acima, forma-se óxido de manganês (IV) hidratado:

$$2NH_3 + Mn^{2+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

2. Reagente de Nessler (solução alcalina de tetraiodomercurato (II) de potássio): produz-se um precipitado marrom ou uma coloração marrom ou amarela, de acordo com as quantidades de amônia ou íons amônio presentes. O precipitado é um amidoiodeto básico de mercúrio (II):

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- \rightarrow HgO.Hg(NH_2)I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

A fórmula do precipitado marrom também é dada como sendo $3HgO.$ $.Hg(NH_3)_2I_2$ (Britton e Wilson, 1933) e como $NH_2.Hg_2I_3$ (Nichols e Willits, 1934).

O ensaio é extremamente delicado e detectará traços de amônia presentes na água potável. Todos os metais, exceto sódio ou potássio, devem estar ausentes.

O reagente é preparado dissolvendo 10 g de iodeto de potássio em 10 ml de água, livre de amônia, adicionando solução saturada de cloreto de

1. A arsina, entretanto, escurece o papel de nitrato de mercúrio (I) e, por isso, deve estar ausente.

mercúrio (II) (60 g ℓ^{-1}) em pequenas quantidades de cada vez, agitando até a formação de um leve precipitado permanente; então, adicione 80 ml de solução 9M de hidróxido de potássio, diluindo para 200 ml. Deixe repousar durante toda a noite e decante o líquido límpido. O reagente consiste em uma solução alcalina de tetraiodomercurato (II) de potássio, $K_2[HgI_4]$.

O reagente original de Nessler foi descrito como uma solução que é cerca de 0,09M em tetraiodomercurato (II) de potássio, $K_2[HgI_4]$, e 2,5M em hidróxido de potássio.

Um método alternativo para a preparação do reagente é o seguinte: dissolva 23 g de iodeto de mercúrio (II) e 16 g de iodeto de potássio em água isenta de amônia e complete o volume para 100 ml; adicione 100 ml de hidróxido de sódio 6M. Deixe repousar por 24 horas e decante a solução, a partir de qualquer precipitado que possa ter-se formado. A solução deve ser guardada em frasco escuro.

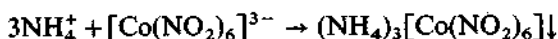
A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste com 1 gota de solução de hidróxido de sódio concentrado sobre um vidro de relógio. Transfira uma microgota da solução ou suspensão resultante para o papel de reação à gota e adicione 1 gota do reagente de Nessler. Produz-se uma mancha ou anel de cor vermelha alaranjada ou amarela.

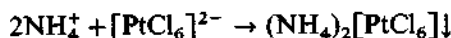
Sensibilidade: 0,3 μg de NH_3 (em 0,002 ml).

Um processo melhor consiste em empregar a técnica descrita na reação 9, que trata do reagente nitrato de manganês (II)—nitrato de prata. Coloque 1 gota da solução do reagente de Nessler sobre o bulbo de vidro do aparelho. Após a reação estar completa, a gota do reagente é tocada com uma tira de papel de reação à gota ou papel de filtro quantitativo, aparecendo então uma coloração amarela.

Sensibilidade: 0,25 μg de NH_3.

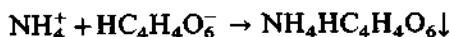
3. *Hexanitritocobaltato (III) de sódio, $Na_3[Co(NO_2)_6]$:* precipitado amarelo de hexanitritocobaltato (III) de amônio, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, semelhante ao produzido pelos íons potássio:

$$3NH_4^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow (NH_4)_3[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

4. *Ácido hexacloroplatínico (IV), $H_2[PtCl_6]$:* precipitado amarelo de hexacloroplatinato (IV) de amônio:

$$2NH_4^+ + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow (NH_4)_2[PtCl_6]\downarrow$$

As características do precipitado são semelhantes às do sal de potássio correspondente, mas do qual se diferencia, porque se decompõe por aquecimento com solução de hidróxido de sódio com desprendimento de gás amoníaco.

5. *Solução saturada de hidrogenotartarato de sódio, $NaH.C_4H_4O_6$:*[1] precipitado branco de tartarato ácido de amônio, $NH_4.H.C_4H_4O_6$, semelhante, mas ligeiramente mais solúvel que o sal de potássio correspondente, do qual se diferencia pelo desprendimento de amônia gasosa, quando aquecido com solução de hidróxido de sódio:

1. Ou, menos efetivamente, solução de ácido tartárico.

$$NH_4^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow NH_4HC_4H_4O_6\downarrow$$

6. *Solução de ácido perclórico ou perclorato de sódio:* nenhum precipitado (distinção do potássio).

7. *Ensaio do ácido tânico—nitrato de prata:* a base deste teste é a ação redutora do ácido tânico (um glucosídio do ácido digálico) sobre o complexo de aminoprata $[Ag(NH_3)_2]^+$ para produzir prata preta: portanto, precipita prata na presença de amônia, mas não numa solução ligeiramente ácida de nitrato de prata.

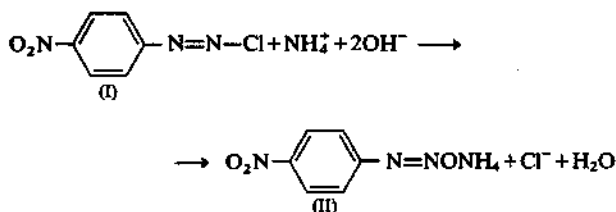
Misture 2 gotas de solução de ácido tânico (tanino) a 5% com 2 gotas de uma solução de nitrato de prata a 20% e coloque a mistura sobre um papel de reação à gota ou sobre um pouco de algodão. O ensaio é bem sensível.

8. *Reagente cloreto de* p-*nitrobenzeno-diazônio:* o reagente (I) produz uma coloração vermelha (devido a II) com um sal de amônio na presença de solução de hidróxido de sódio:

$$O_2N-C_6H_4-N{=}N-Cl + NH_4^+ + 2OH^- \longrightarrow$$

(I)

$$\longrightarrow O_2N-C_6H_4-N{=}NONH_4 + Cl^- + H_2O$$

(II)

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou ligeiramente ácida sobre uma placa de toque, seguida de 1 gota do reagente e um pequeno grão de óxido de cálcio entre as duas gotas. Forma-se uma zona vermelha ao redor do óxido de cálcio. Deve ser efetuado um ensaio em branco com 1 gota de água.

Sensibilidade: 0,7 μg de NH_3. *Concentração limite:* 1 em 75 000.

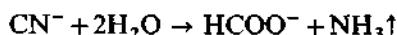
O reagente (às vezes conhecido como solução de Riegler) é preparado como se segue: dissolva 1 g de *p*-nitroanilina em 25 ml de ácido clorídrico 2M (aquecer, se necessário) e dilua com 160 ml de água. Esfrie, adicione 20 ml de solução de nitrito de sódio a 2-5% e agite vigorosamente; continue agitando até a dissolução total. O reagente torna-se turvo, se estocado, mas pode ser empregado novamente após filtrá-lo.

9. *Ensaio de formação de amônia:* é uma modificação da reação 1, adaptada para análises sensíveis. O aparelho é mostrado na Fig. II.55 e consiste em um pequeno tubo de vidro de 1 ml de capacidade, que pode ser fechado com uma pequena rolha de vidro esmerilhado, provida de um pequeno gancho de vidro na extremidade inferior.

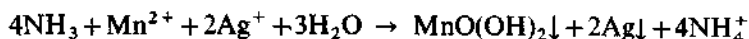
Coloque 1 gota da solução de teste ou um pouco da substância sólida no microtubo de ensaio e adicione 1 gota de solução de hidróxido de sódio 2M. Fixe uma pequena tira de papel de tornassol vermelho sobre o gancho de vidro e coloque a rolha no microtubo. Aqueça a 40°C, por 5 minutos. O papel torna-se azul.

Sensibilidade: 0,01 μg de NH_3. *Concentração limite:* 1 em 5 000 000.

Os cianetos devem estar ausentes, pois eles dão amônia com os álcalis:

$$CN^- + 2H_2O \rightarrow HCOO^- + NH_3\uparrow$$

Entretanto, se for adicionada uma pequena quantidade de óxido de mercúrio (II) ou de um sal de mercúrio (II), formar-se-á o cianeto de mercúrio (II), $Hg(CN)_2$, estável em meio alcalino, e o efeito interferente dos cianetos é amplamente eliminado.

Um método alternativo para efetuar o ensaio é empregar o reagente nitrato de manganês (II)—nitrato de prata. Tratando uma solução neutra de sais de manganês (II) e prata com amônia, forma-se um precipitado preto:

$$4NH_3 + Mn^{2+} + 2Ag^+ + 3H_2O \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + 2Ag\downarrow + 4NH_4^+$$

A sensibilidade pode ser aumentada, tratando o precipitado resultante com uma solução de benzidina em ácido acético, na qual o dióxido de manganês oxida a benzidina a um produto azul de oxidação. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

Empregue o aparelho mostrado na Fig. II.53 ou na Fig. II.54. Coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota de hidróxido de sódio 2M em um microtubo de ensaio; coloque também 1 gota do reagente sobre o bulbo de vidro da tampa e feche o aparelho. Aqueça a 40°C, por 5 minutos. Passe a gota do reagente sobre uma tira de papel de filtro quantitativo, quando uma mancha preta ou cinza se torna visível; esta passa a azul, por tratamento com uma solução de benzidina (que é preparada dissolvendo 0,05 g de benzidina ou seu cloridrato em 10 ml de ácido acético glacial, diluindo para 100 ml com água e filtrando).

Sensibilidade: 0,005 μg de NH_3. *Concentração limite:* 1 em 10 000 000.

O reagente nitrato de manganês (II)—nitrato de prata é assim preparado: dissolva 2,87 g de nitrato de manganês (II) em 40 ml de água e filtre. Adicione uma solução de 3,55 g de nitrato de prata em 40 ml de água e dilua a mistura para 100 ml. Neutralize o ácido formado por hidrólise, adicionando álcali diluído gota a gota, até formar um precipitado preto, e então filtre. O reagente deve ser conservado em um frasco escuro.

10. Ensaio por via seca: todos os sais de amônio são volatilizados ou decompostos, quando aquecidos à temperatura próxima ao rubro. Em alguns casos, quando o ácido é volátil, os vapores recombinam-se ao esfriar, para formar um sublimado do sal, por exemplo, cloreto de amônio.

IV

REAÇÕES DOS ANÍONS

IV.1 ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO. Os métodos utilizados para a detecção de aníons não são tão sistemáticos como os descritos para os catíons no capítulo anterior. Não existe realmente um esquema satisfatório que permita a separação dos aníons comuns em grupos principais, e a subseqüente separação inequívoca, em cada grupo, de seus componentes independentes. Deve, entretanto, ser mencionado que é possível separar os aníons em grupos principais, dependendo das solubilidades dos seus sais de prata, de cálcio ou de bário e dos sais de zinco; mas estes grupos podem ser considerados úteis apenas para dar indicação das limitações do método e confirmação dos resultados obtidos por processos mais simples, descritos abaixo.

O seguinte esquema de classificação resultou satisfatório na prática. Ele não é rígido, pois alguns dos aníons pertencem a mais de uma das subdivisões, e, além disso, não tem bases teóricas. Essencialmente, os processos empregados podem ser divididos em: A) os que envolvem a identificação por produtos voláteis obtidos por tratamento com ácidos; B) os que dependem de reações em solução. A classe A é subdividida em: I) gases desprendidos com ácido clorídrico diluído ou ácido sulfúrico diluído; II) gases ou vapores desprendidos por tratamento com ácido sulfúrico concentrado. A classe B é subdividida em: I) reações de precipitação; II) oxidação e redução em solução.

CLASSE A

I) Gases desprendidos com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico diluídos: carbonato, hidrogenocarbonato (bicarbonato), sulfito, tiossulfato, sulfeto, nitrito, hipoclorito, cianeto e cianato.

II) Gases ou vapores ácidos desprendidos com ácido sulfúrico concentrado.

Estes incluem os de I e mais os seguintes: fluoreto, hexafluorsilicato,[1] cloreto, brometo, iodeto, nitrato, clorato (PERIGO), perclorato, permanganato (PERIGO), bromato, borato,[2] hexacianoferrato (II), hexacianoferrato (III), tiocianato, formiato, acetato, oxalato, tartarato e citrato.

CLASSE B

I) Reações de precipitação. Sulfato, persulfato,[3] fosfato, fosfito, hipo-

1. e 2. Freqüentemente incluídos na classe B.I.

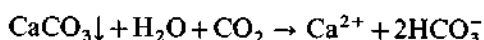
3. A rigor, os persulfatos deveriam ser agrupados na classe B.II, mas são estudados juntamente com os sulfatos.

fosfito, arseniato, arsenito, cromato, dicromato, silicato, hexafluorsilicato, salicilato, benzoato e succinato.

II) Reações de oxidação e redução na solução. Manganato, permanganato, cromato e dicromato.

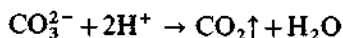
As reações de todos esses aníons serão estudadas sistematicamente nas páginas seguintes. Por conveniência, as reações de certos ácidos orgânicos são agrupadas; este grupo inclui acetatos, formiatos, oxalatos, tartaratos, citratos, salicilatos, benzoatos e succinatos. É de assinalar que os acetatos, formiatos, salicilatos, benzoatos e succinatos também formam um outro grupo, pois todos dão uma coloração característica, ou precipitado, por adição de solução de cloreto de ferro (III) à solução praticamente neutra.

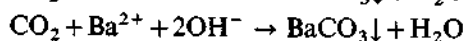
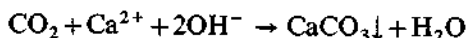
IV.2 CARBONATOS, CO_3^{2-}. *Solubilidade.* Os carbonatos normais, com exceção dos carbonatos de metais alcalinos e de amônio, são insolúveis em água. Os hidrogenocarbonatos ou bicarbonatos de cálcio, estrôncio, bário, magnésio e possivelmente de ferro existem em solução aquosa; são formados pela ação do excesso de ácido carbônico sobre os carbonatos normais, tanto em solução aquosa como em suspensão, e decompostos por ebulição de suas soluções:

$$CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Os hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) dos metais alcalinos são solúveis em água, porém são menos solúveis que os carbonatos normais correspondentes.

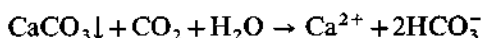
Para o estudo dessas reações, pode ser usada uma solução 0,5M de carbonato de sódio, $Na_2CO_3 . 10H_2O$.

1. Ácido clorídrico diluído: decompõe-se com efervescência, devido à liberação do dióxido de carbono

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

o gás pode ser identificado por suas propriedades de turvar a água de cal ou de barita:

$$CO_2 + Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$
$$CO_2 + Ba^{2+} + 2OH^- \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

Alguns carbonatos naturais, tais como magnesita, $MgCO_3$, siderita, $FeCO_3$ e dolomita, $(Ca, Mg)CO_3$, não reagem facilmente a frio; eles devem ser finamente pulverizados e a mistura reagente aquecida.

O ensaio da água de cal ou de barita é efetuado no aparelho mostrado na Fig. IV.1. A substância sólida é colocada no tubo de ensaio ou em um pequeno matraz de destilação (10-25 ml de capacidade), o ácido clorídrico diluído é adicionado e a rolha de cortiça é imediatamente recolocada. O gás liberado (aquecendo, se necessário) passa através da água de cal ou de barita contida no tubo de ensaio; a formação de uma turbidez indica a presença de um carbonato. É preciso lembrar que, com a passagem prolongada de dióxido de carbono, a turbidez desaparece lentamente, devido à formação de um hidrogenocarbonato (bicarbonato) solúvel:

$$CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Qualquer ácido, mais forte que o carbônico ($K_1 = 4,31 \times 10^{-7}$), o deslocará, especialmente a quente. Assim, mesmo o ácido acético ($K = 1,76 \times 10^{-5}$) decomporá os carbonatos; os ácidos fracos, o bórico ($K_1 = 5,8 \times 10^{-10}$) e o cianídrico ($K = 4,79 \times 10^{-10}$), não o decomporão.

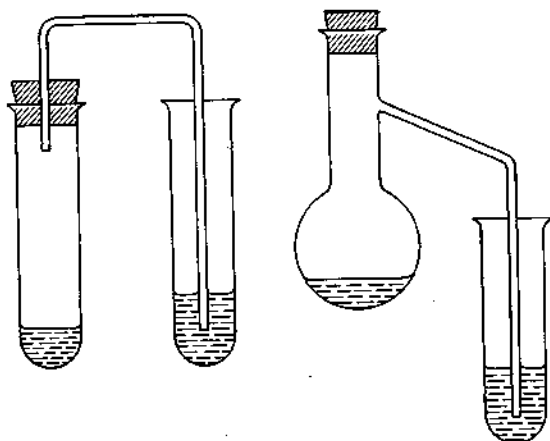
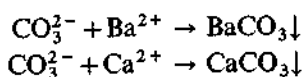
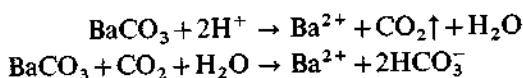
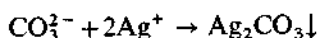



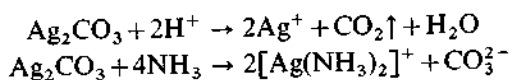
Fig. IV.1

2. *Solução de cloreto de bário ou de cálcio:* precipitado branco de carbonato de bário ou cálcio:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3\downarrow$$
$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Somente os carbonatos normais reagem; os hidrogenocarbonatos não reagem. O precipitado é solúvel em ácidos minerais e ácido carbônico:

$$BaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ba^{2+} + 2HCO_3^-$$

3. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de carbonato de prata:

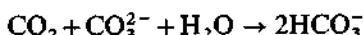
$$CO_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$$

O precipitado é solúvel em ácido nítrico e em amônia:

$$Ag_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Ag_2CO_3 + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CO_3^{2-}$$

O precipitado torna-se amarelo ou marrom após a adição de excesso de reagente, devido à formação de óxido de prata. O mesmo acontecerá, se a mistura for aquecida:

$$Ag_2CO_3\downarrow \rightarrow Ag_2O\downarrow + CO_2\uparrow$$

4. *Ensaio de carbonato de sódio-fenolftaleína:* este ensaio se baseia no fato

de que a fenolftaleína se torna rosa com carbonatos solúveis, e incolor com bicarbonatos solúveis. Por isso, se o dióxido de carbono liberado dos carbonatos por ácidos diluídos descorar uma solução de fenolftaleína rósea, por adição de solução de carbonato de sódio, poderá ser identificado pelo descoramento que ocorre:

$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2HCO_3^-$$

A concentração da solução de carbonato de sódio deve ser tal que não seja descorada, sob as condições da experiência, pelo dióxido de carbono da atmosfera.

Coloque 1-2 gotas da solução de teste (ou uma pequena quantidade de amostra sólida) no aparelho mostrado na Fig. II.53 e 1 gota de solução de carbonato de sódio contendo fenolftaleína no bulbo da rolha. Adicione 3-4 gotas de ácido sulfúrico 1M e feche com a rolha. A gota é descorada imediatamente ou após um curto período de tempo, de acordo com a quantidade de dióxido de carbono formado. Faça um ensaio em branco em um aparelho semelhante.

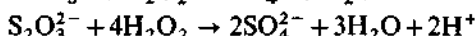
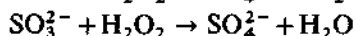
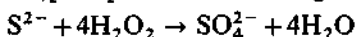
Sensibilidade: 4 µg de Co_2 (em 2 gotas de solução). *Concentração limite:* 1 em 12 500.

O reagente é preparado misturando 1 ml de carbonato de sódio 0,05M com 2 ml de solução de fenolftaleína a 0,5%, e 10 ml de água.

Os sulfetos, sulfitos, tiossulfatos, cianetos, cianatos, fluoretos, nitritos e acetatos interferem. Os aníons que contêm enxofre podem ser quantitativamente oxidados a sulfatos,pelo peróxido de hidrogênio:

$$S^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O$$

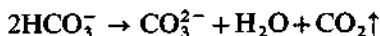
$$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

$$S_2O_3^{2-} + 4H_2O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H_2O + 2H^+$$

A técnica modificada na presença desses aníons consiste, pois, em misturar 1 gota da solução de teste com 4 gotas de peróxido de hidrogênio a 3% e adicionar 2 gotas de ácido sulfúrico M e então prosseguir como acima. A presença dos cianetos é contornada, tratando a solução de teste com 4 gotas de uma solução saturada de cloreto de mercúrio (II), seguido de 2 gotas de ácido sulfúrico etc.; forma-se cianeto de mercúrio (II), ligeiramente dissociado. Os nitritos podem ser removidos por tratamento com cloridrato de anilina.

IV.3 HIDROGENOCARBONATOS, HCO_3^- (BICARBONATOS). A maioria das reações dos hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) é semelhante às dos carbonatos. Os ensaios aqui descritos são convenientes para distinguir os hidrogenocarbonatos dos carbonatos.

Uma solução 0,5M, recém-preparada, de hidrogenocarbonato de sódio, $NaHCO_3$, ou hidrogenocarbonato de potássio, $KHCO_3$, pode ser usada para o estudo dessas reações.

1. Ebulição: quando em ebulição, os hidrogenocarbonatos decompõem-se:

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2\uparrow$$

o dióxido de carbono, assim formado, pode ser identificado com água de cal ou de barita (cf. Seção **IV.2**, reação 1).

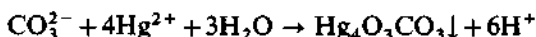
2. *Sulfato de magnésio:* adicionando sulfato de magnésio a uma solução fria de hidrogenocarbonato, nenhuma precipitação ocorre, enquanto um precipitado branco de carbonato de magnésio, $MgCO_3$, forma-se com o carbonato normal.

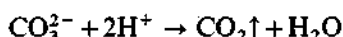
Aquecendo a mistura, forma-se um precipitado branco de carbonato de magnésio:

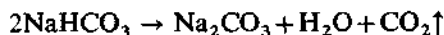
$$Mg^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

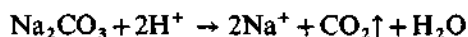
O dióxido de carbono formado na reação pode ser detectado com água de cal ou de barita (cf. Seção **IV.2**, reação 1).

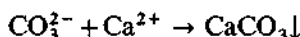
3. *Cloreto de mercúrio (II):* nenhum precipitado se forma com íons hidrogenocarbonato, enquanto em uma solução de carbonato normal se forma um precipitado marrom avermelhado de carbonato básico de mercúrio (II), $3HgO.HgCO_3 = Hg_4O_3CO_3$:

$$CO_3^{2-} + 4Hg^{2+} + 3H_2O \rightarrow Hg_4O_3CO_3\downarrow + 6H^+$$

o excesso de carbonato atua como um tampão, reagindo com os íons hidrogênio formados na reação:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

4. *Ensaio com amostra sólida:* aquecendo uma amostra sólida de hidrogenocarbonato alcalino em um tubo de ensaio seco, libera-se dióxido de carbono:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

O gás pode ser identificado com água de cal ou de barita (cf. Seção **IV.2**, reação 1). O resíduo libera dióxido de carbono, se o ácido clorídrico diluído for derramado sobre aquele, após o resfriamento:

$$Na_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$

5. *Ensaio de hidrogenocarbonato na presença de carbonato normal:* adicionando um excesso de cloreto de cálcio a uma mistura de carbonato e hidrogenocarbonato, o primeiro é precipitado quantitativamente:

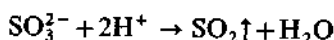
$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Filtrando a solução rapidamente, o íon hidrogenocarbonato passa para o filtrado. Adicionando amônia ao filtrado, um precipitado branco ou uma turbidez é obtida, se os hidrogenocarbonatos estiverem presentes:

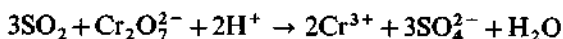
$$2HCO_3^- + 2Ca^{2+} + 2NH_3 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2NH_4^+$$

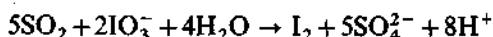
IV.4 SULFITOS, SO_3^{2-}. *Solubilidade.* Somente os sulfitos de metais alcalinos e de amônio são solúveis em água; os sulfitos dos outros metais são fracamente solúveis ou insolúveis. Os hidrogenossulfitos ou dissulfitos de metais alcalinos são solúveis em água; os hidrogenossulfitos (dissulfitos) de metais alcalino-terrosos são conhecidos somente em solução.

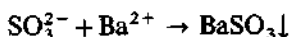
Uma solução 0,5M, recém-preparada, de sulfito de sódio $Na_2SO_3.7H_2O$ pode ser usada para o estudo dessas reações.

1. *Ácido clorídrico diluído (ou ácido sulfúrico diluído):* decompõe-se mais rapidamente a quente, com liberação de dióxido de enxofre:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$$

O gás pode ser identificado por: I) seus odores sufocantes de enxofre queimado; II) sua coloração verde, devido à formação de íons cromo (III), produzidos quando um papel de filtro, umedecido com solução de dicromato de potássio acidificado é mantido sobre a boca do tubo de ensaio.

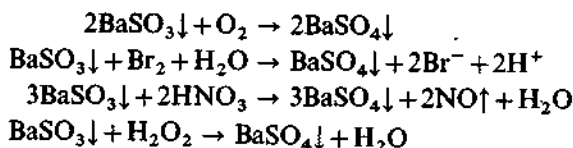
$$3SO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + H_2O$$

Outro método de identificação do gás é manter um papel de filtro, umedecido com solução de iodato de potássio e amido, no vapor do gás; observa-se uma cor azul, devido à formação de iodo:

$$5SO_2 + 2IO_3^- + 4H_2O \rightarrow I_2 + 5SO_4^{2-} + 8H^+$$

2. *Solução de cloreto de bário ou cloreto de estrôncio:* precipitado branco de sulfito de bário ou de estrôncio:

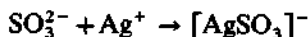
$$SO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_3\downarrow$$

o precipitado dissolve-se em ácido clorídrico diluído, liberando dióxido de enxofre:

$$BaSO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + SO_2\uparrow + H_2O$$

Em repouso, o precipitado é lentamente oxidado a sulfato e torna-se então insolúvel em ácidos minerais diluídos; esta transformação é rapidamente efetuada, aquecendo com água de bromo ou com um pouco de ácido nítrico concentrado ou com peróxido de hidrogênio:

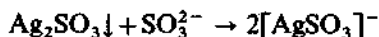
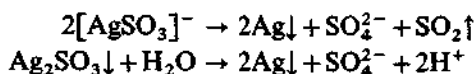
$$2BaSO_3\downarrow + O_2 \rightarrow 2BaSO_4\downarrow$$
$$BaSO_3\downarrow + Br_2 + H_2O \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2Br^- + 2H^+$$
$$3BaSO_3\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow 3BaSO_4\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$$
$$BaSO_3\downarrow + H_2O_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O$$

As solubilidades a 18ºC dos sulfitos de cálcio, estrôncio e bário são 1,25 g ℓ^{-1}, 0,033 g ℓ^{-1} e 0,022 g ℓ^{-1}, respectivamente.

3. *Solução de nitrato de prata:* inicialmente, nenhuma troca visível ocorre, devido à formação de íons sulfitoargentato:

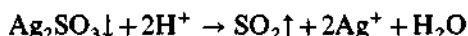
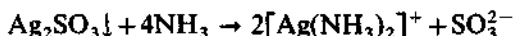
$$SO_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow [AgSO_3]^-$$

com a adição de mais reagente, forma-se um precipitado branco, cristalino, de sulfito de prata:

$$[AgSO_3]^- + Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow$$

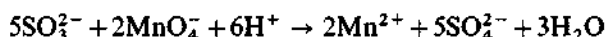
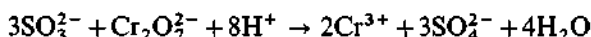
Adicionando íons sulfito em excesso, o precipitado dissolve-se:

$$Ag_2SO_3\downarrow + SO_3^{2-} \rightarrow 2[AgSO_3]^-$$

Fervendo a solução do sal complexo ou a suspensão aquosa do precipitado, precipita-se prata metálica cinzenta:

$$2[AgSO_3]^- \rightarrow 2Ag\downarrow + SO_4^{2-} + SO_2\uparrow$$
$$Ag_2SO_3\downarrow + H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

O precipitado é solúvel em ácido nítrico diluído, liberando dióxido de enxofre:

$$Ag_2SO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + 2Ag^+ + H_2O$$

O precipitado também se dissolve em amônia, formando o complexo diaminoargentato:

$$Ag_2SO_3\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + SO_3^{2-}$$

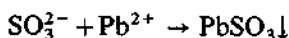
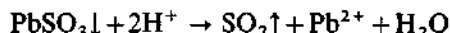
4. *Solução de permanganato de potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído:* descoloração por redução a íons manganês (II):

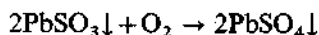
$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

5. *Solução de dicromato de potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído:* coloração verde, devido à formação de íons cromo (III):

$$3SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

6. *Solução de acetato de chumbo ou nitrato de chumbo:* precipitado branco de sulfito de chumbo:

$$SO_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_3\downarrow$$

O precipitado dissolve-se em ácido nítrico diluído, liberando dióxido de enxofre:

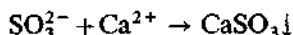
$$PbSO_3\downarrow + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + Pb^{2+} + H_2O$$

O gás pode ser identificado por um dos métodos relacionados na reação 1. Fervendo, o precipitado é oxidado pelo oxigênio atmosférico, formando sulfato de chumbo:

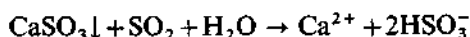
$$2PbSO_3\downarrow + O_2 \rightarrow 2PbSO_4\downarrow$$

A reação pode ser usada para distinguir sulfitos e tiossulfatos; o último dos dois forma um precipitado preto por ebulição (cf. Seção **IV.5**, reação 5).

7. *Zinco e ácido sulfúrico:* libera gás sulfídrico, que pode ser detectado mantendo o papel de acetato de chumbo na boca do tubo de ensaio (cf. Seção **IV.6**, reação 1):

$$SO_3^{2-} + 3Zn + 8H^+ \rightarrow H_2S\uparrow + 3Zn^{2+} + 3H_2\uparrow + 3H_2O$$

8. *Água de cal:* este ensaio é efetuado adicionando ácido clorídrico ao sulfito sólido e borbulhando o dióxido de enxofre desprendido através da água de cal (Fig. IV.1); forma-se um precipitado branco de sulfito de cálcio, $CaSO_3$:

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_3\downarrow$$

O precipitado dissolve-se por passagem prolongada do gás, devido à formação de íons dissulfito:

$$CaSO_3\downarrow + SO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HSO_3^-$$

Os carbonatos também produzem uma turbidez; primeiro, o dióxido de enxofre deve ser removido. Isso pode ser efetuado, adicionando solução de dicromato de potássio antes de acidificar. O dicromato oxida e destrói o dióxido de enxofre, sem afetar o dióxido de carbono (cf. Seção **IV.2**).

9. Ensaio de fucsina: as soluções diluídas de corantes de trifenilmetano, tais como fucsina (fórmula na Seção **IV.15**, reação 9) e verde malaquita, são imediatamente descoradas por sulfitos neutros. O dióxido de enxofre também descora a solução de fucsina, mas a reação não é bem completa: contudo, é um teste muito usado para enxofre e sulfitos ácidos; o dióxido de carbono não interfere, mas o dióxido de nitrogênio sim. Se a solução de teste for ácida, deverá ser neutralizada com hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio). Os tiossulfatos não interferem, mas os sulfetos, polissulfetos e álcalis livres interferem. Os sais de zinco, chumbo e cádmio reduzem a sensibilidade do ensaio; por isso, a interferência dos sulfetos não pode ser evitada com a adição destes sais.

Coloque 1 gota do reagente fucsina em uma placa de toque e adicione 1 gota da solução neutra de teste. O reagente é descorado.

Sensibilidade: 1 µg de SO_2. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O reagente fucsina é preparado dissolvendo 0,015 g de fucsina em 100 ml de água.

10. Ensaio de hidróxido de níquel (II): a auto-oxidação do dióxido de enxofre (ou ácido sulfuroso) induz a oxidação do hidróxido de níquel (II) verde a hidróxido de níquel (III) preto. A mudança de cor é bastante nítida, mas, para pequenas quantidades de dióxido de enxofre, pode-se lançar mão da conversão do acetato de benzidina em "azul-de-benzidina" pelo hidróxido de níquel (III). (PERIGO: ESTE REAGENTE É CANCERÍGENO.) Os tiossulfatos dão uma reação semelhante e, portanto, devem estar ausentes; os sulfetos também interferem.

Coloque 1 gota da solução de teste (ou um pouco de amostra sólida) no tubo de ensaio do aparelho mostrado na Fig. II.53 e uma pequena quantidade de hidróxido de níquel (II) lavado sobre o bulbo de vidro da rolha. Adicione 1-2 gotas de ácido clorídrico 6M, feche o aparelho e aqueça suavemente. O hidróxido verde torna-se cinza a preto, de acordo com a quantidade de sulfito presente. Para pequenas quantidades de sulfitos, transfira o hidróxido de níquel (II) para um papel de filtro quantitativo e trate com 1 gota do reagente benzidina; forma-se uma cor azul.

Uma técnica alternativa é aquecer (banho-maria) a solução de teste em um tubo de ensaio semimicro com um pouco de ácido clorídrico diluído e expor o gás liberado a um papel de filtro, no qual foi feita uma mancha de hidróxido de níquel (II). A mancha adquire uma cor preta.

Sensibilidade: 0,4 µg de SO_2. *Concentração limite:* 1 em 125 000.

O hidróxido de níquel (II) é preparado, precipitando uma solução de cloreto de níquel (II) com solução de hidróxido de sódio e lavando até a completa eliminação do álcali. Deve ser recém-preparado.

O reagente benzidina é preparado dissolvendo 0,05 g de benzidina ou seu cloridrato em 10 ml de ácido acético glacial, diluindo para 100 ml com água e filtrando.

11. Ensaio de nitroprussiato de sódio – sulfato de zinco: a solução de nitroprussiato de sódio reage com uma solução de um sal de zinco, para produzir

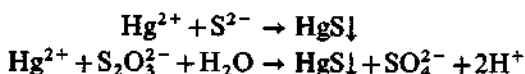
um precipitado de cor salmão de nitroprussiato de zinco, $Zn[Fe(CN)_5NO]$. Este reage com o dióxido de enxofre úmido, dando um composto vermelho de composição desconhecida. O ensaio é mais sensível, quando os produtos da reação são submetidos ao vapor de amônia, que descora o nitroprussiato de zinco que não reagiu.

Coloque 1 gota da solução de teste (ou um grão de amostra sólida) no tubo de ensaio da Fig. II.53 e cubra o bulbo da rolha de vidro com uma camada fina de pasta de nitroprussiato de zinco. Adicione 1 gota de ácido clorídrico 2M ou ácido sulfúrico e feche o aparelho. Após o desprendimento do dióxido de enxofre, mantenha a rolha no vapor de amônia por um curto período de tempo. A pasta adquire uma cor vermelha mais ou menos intensa.

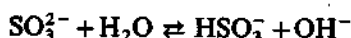
Sensibilidade: 3,5 μg de SO_2. *Concentração limite:* 1 em 14 000.

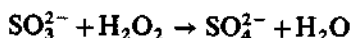
A pasta de nitroprussiato de zinco é preparada precipitando uma solução de nitroprussiato de sódio com um excesso de solução de sulfato de zinco e fervendo por alguns minutos; o precipitado é filtrado e lavado, e guardado em um frasco ou tubo de vidro escuro.

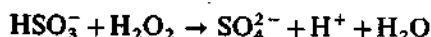
O ensaio não é aplicável na presença de sulfetos ou tiossulfatos. Estes podem ser removidos por adição de cloreto de mercúrio (II), que reage formando o sulfeto de mercúrio (II) estável em meio ácido:

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS\downarrow$$
$$Hg^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow HgS\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Coloque 1 gota da solução de teste e 2 gotas de solução saturada de cloreto de mercúrio (II) no mesmo aparelho (Fig. II.53) e, após um minuto, acidifique com ácido clorídrico 2M ou ácido sulfúrico M e proceda como acima. 20 μg de Na_2SO_3 podem ser detectados na presença de 900 μg de $Na_2S_2O_3$ e 1 500 μg de Na_2S.

12. Distinção entre sulfitos e hidrogenossulfitos (dissulfitos): soluções de sulfitos alcalinos normais mostram uma reação alcalina contra o papel de tornassol, devido à hidrólise:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$$

enquanto a solução de hidrogenossulfitos alcalinos é neutra. Adicionando uma solução neutra de peróxido de hidrogênio diluído a uma solução de sulfito normal, formam-se íons sulfato, e a solução torna-se neutra:

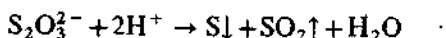
$$SO_3^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$

com hidrogenossulfitos dissulfitos, o mesmo teste produz íons hidrogênio:

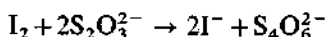
$$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$$

e a solução mostra uma reação ácida definida. É preciso enfatizar que tais ensaios, isoladamente, não são específicos para sulfitos ou hidrogenossulfitos (dissulfitos). Inicialmente, sua presença deve ser confirmada por outras reações.

IV.5 TIOSSULFATOS, $S_2O_3^{2-}$. *Solubilidade.* A maioria dos tiossulfatos que têm sido preparados é solúvel em água; os de chumbo, prata e bário são escassamente solúveis. Muitos deles se dissolvem em excesso de solução de tiossulfato de sódio, formando sais complexos.

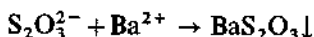
Para o estudo dessas reações, use uma solução 0,5M de tiossulfato de sódio, $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$.

1. *Ácido clorídrico diluído:* não há modificação imediata a frio com uma solução de um tiossulfato. A solução acidulada turva-se rapidamente, devido à separação do enxofre, e o ácido sulfuroso fica presente na solução. Aquecendo a solução, libera-se dióxido de enxofre, que é reconhecido por seu odor e sua ação sobre o papel de filtro umedecido com solução acidificada de dicromato de potássio. O enxofre forma, primeiro, uma solução coloidal, que se coagula gradualmente pela ação do ácido livre presente. Reações laterais também ocorrem, dando ácidos tiônicos:

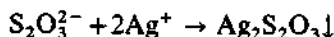
$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

2. *Solução de iodo:* descora, formando uma solução incolor de íons tetrationato:

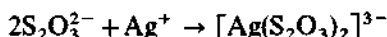
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

A reação tem aplicações práticas na iodometria e nos métodos iodométricos de análises titrimétricas.[1]

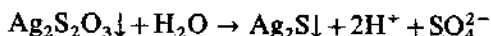
3. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco de tiossulfato de bário, BAS_2O_3, proveniente de soluções moderadamente concentradas:

$$S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaS_2O_3\downarrow$$

A precipitação é acelerada por agitação e fricção das paredes do recipiente com um bastão de vidro. A solubilidade é 0,5 g ℓ^{-1} a 18°C. Nenhum precipitado é obtido com solução de cloreto de cálcio, posto que o tiossulfato de cálcio é bastante solúvel em água.

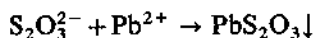
4. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de tiossulfato de prata:

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow$$

Inicialmente, não ocorre precipitação, porque se forma o complexo solúvel ditiossulfatoargentato (I):

$$2S_2O_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

O precipitado é instável, tornando-se preto em repouso e formando sulfeto de prata:

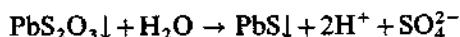
$$Ag_2S_2O_3\downarrow + H_2O \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Essa decomposição hidrolítica pode ser acelerada por aquecimento.

5. *Solução de acetato de chumbo ou nitrato de chumbo:* inicialmente, não há modificação, mas, após a adição do reagente, forma-se um precipitado branco de tiossulfato de chumbo:

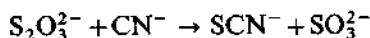
$$S_2O_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbS_2O_3\downarrow$$

O precipitado é solúvel em excesso de tiossulfato; por essa razão, não ocorre precipitação. Aquecendo a suspensão, o precipitado escurece, formando finalmente um precipitado preto de sulfeto de chumbo:

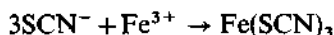
---

1. Vogel, A. I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, including Elementary Instrumental Analysis,* 4.ª ed., Longman, 1978, pp. 343 s.

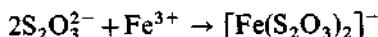
$$PbS_2O_3\downarrow + H_2O \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

A reação pode ser efetuada para distinguir íons sulfito dos íons tiossulfato (cf. Seção **IV.4**, reação 6).

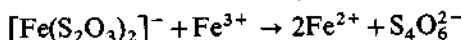
6. *Solução de cianeto de potássio* (VENENO): alcalinizando a solução de teste com hidróxido de sódio e adicionando cianeto de potássio, formam-se íons tiocianato por aquecimento:

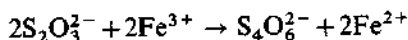
$$S_2O_3^{2-} + CN^- \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-}$$

Acidificando a solução fria com ácido clorídrico, na capela bem ventilada, e adicionando cloreto de ferro (III), pode ser observada uma cor vermelha de tiocianato de ferro (III):

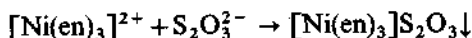
$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3$$

7. *Ensaio do anel azul:* derramando *lentamente* uma solução de tiossulfato, misturada com solução de molibdato de amônio, nas paredes do tubo de ensaio contendo ácido sulfúrico concentrado, forma-se temporariamente um anel azul na zona de contato. A origem dessa cor é ainda inexplicada.

8. *Solução de cloreto de ferro (III):* aparece uma coloração violeta-escuro, provavelmente pela formação do complexo ditiossulfatoférrico (ferro III):

$$2S_2O_3^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

em repouso, a cor desaparece rapidamente, formando íons tetrationato e ferro (II):

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

A reação global pode ser escrita como a redução do ferro (III) pelo tiossulfato:

$$2S_2O_3^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2Fe^{2+}$$

9. *Reagente nitrato de níquel etilenodiamino* $[Ni(NH_2.CH_2.CH_2.NH_2)_3](NO_3)_2$, abreviado para $[Ni(en)_3](NO_3)_2$: tratando uma solução neutra ou ligeiramente alcalina de um tiossulfato com o reagente, obtém-se um precipitado violeta, cristalino, do complexo tiossulfato:

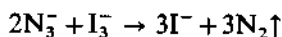
$$[Ni(en)_3]^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ni(en)_3]S_2O_3\downarrow$$

Os sulfitos, sulfatos, tetrationatos e tiocianatos não interferem, mas o hidrogenossulfeto (dissulfeto) e sulfeto de amônio decompõem o reagente com precipitação do sulfeto de níquel.

O reagente nitrato de níquel etilenodiamino é convenientemente preparado, quando requerido, tratando um pouco de solução de cloreto de níquel com etilenodiamino, até a cor violeta aparecer (devido à formação do íon complexo $[Ni(en)_3]^{2+}$).

Concentração limite: 1 em 25 000.

Com modificações óbvias, a reação pode ser usada para a detecção de níquel; é aplicável na presença de cobre, cobalto, ferro e cromo.

10. *Ensaio catalítico:* soluções de azida de sódio, NaN_3, e iodo (como I_3^-) não reagem, mas, adicionando traços de tiossulfato, que atuam como catalisador, há liberação imediata e vigorosa de nitrogênio:

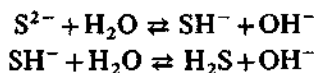
$$2N_3^- + I_3^- \rightarrow 3I^- + 3N_2\uparrow$$

Os sulfetos e tiocianatos atuam do mesmo modo e devem, pois, estar ausentes.

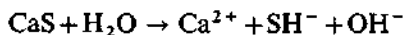
Misture 1 gota da solução de teste e 1 gota do reagente azida—iodo sobre um vidro de relógio. Produz-se uma liberação enérgica de bolhas (nitrogênio).

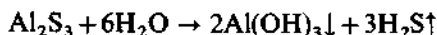
Sensibilidade: 0,15 μg de $Na_2S_2O_3$. *Concentração limite:* 1 em 330 000.

O reagente azida de sódio—iodo consiste em uma solução de 3 g de azida de sódio em 100 ml de iodo 0,05M.

IV.6 SULFETOS, S_3^{2-}. *Solubilidade.* O sulfeto ácido, normal, e os polissulfetos de metais alcalinos são solúveis em água; suas soluções aquosas dão reação alcalina, devido à hidrólise:

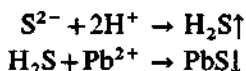
$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows SH^- + OH^-$$
$$SH^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$$

Os sulfetos normais da maioria dos demais metais são insolúveis; os alcalino-terrosos são escassamente solúveis, mas são gradualmente convertidos, por contato com a água, em hidrogenossulfetos (dissulfetos) solúveis:

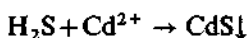
$$CaS + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SH^- + OH^-$$

Os sulfetos de alumínio, cromo e magnésio podem somente ser preparados a seco, pois são completamente hidrolisados pela água:

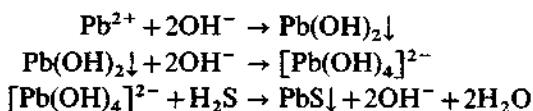
$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

As cores características e solubilidades de muitos sulfetos metálicos já foram discutidas ao tratarmos das reações dos cations no capítulo III. Os sulfetos de ferro, manganês, zinco e metais alcalinos são decompostos pela ação do ácido clorídrico diluído com desprendimento de sulfeto de hidrogênio. Os sulfetos de chumbo, cádmio, níquel, cobalto, antimônio e estanho (IV) requerem ácido clorídrico concentrado para decomposição; outros, tais como o sulfeto de mercúrio (II), são insolúveis em ácido clorídrico concentrado, mas se dissolvem em água-régia com separação de enxofre. A presença de sulfeto em sulfetos insolúveis pode ser detectada por redução, com hidrogênio nascente (proveniente da reação do zinco ou estanho com ácido clorídrico), a metal e sulfeto de hidrogênio, sendo o último identificado com o papel de acetato de chumbo (veja reação 1, a seguir). Um método alternativo consiste em fundir o sulfeto com carbonato de sódio anidro, extrair a massa com água, e tratar a solução filtrada com solução de nitroprussiato de sódio recém-preparada, obtendo-se uma cor púrpura; a solução de carbonato de sódio também pode ser tratada com solução de nitrato de chumbo, precipitando sulfeto de chumbo preto.

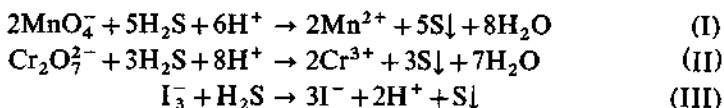
Para o estudo dessas reações, uma solução 2M de sulfeto de sódio, $Na_2S.9H_2O$, pode ser usada.

1. *Ácido clorídrico ou sulfúrico diluídos:* o sulfeto de hidrogênio gasoso (gás sulfídrico) pode ser identificado por seu odor característico e pelo enegrecimento do papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo:

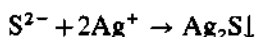
$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$$
$$H_2S + Pb^{2+} \rightarrow PbS\downarrow$$

Alternativamente, um papel de filtro, umedecido com solução de acetato de cádmio, torna-se amarelo:

$$H_2S + Cd^{2+} \rightarrow CdS\downarrow$$

Um ensaio mais sensível é feito, usando uma solução de tetrahidroxiplumbato (II) de sódio, preparada pela adição de hidróxido de sódio ao acetato de chumbo, até que o precipitado inicial de hidróxido de chumbo acabe de se dissolver:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$
$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$$
$$[Pb(OH)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2OH^- + 2H_2O$$

O sulfeto de hidrogênio é um bom agente redutor. Ele reduz: I) soluções de permanganato de potássio acidulado; II) dicromato de potássio acidulado; III) triiodeto de potássio (iodo):

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5S\downarrow + 8H_2O \quad \text{(I)}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O \quad \text{(II)}$$
$$I_3^- + H_2S \rightarrow 3I^- + 2H^+ + S\downarrow \quad \text{(III)}$$

em cada caso, o enxofre é precipitado. Pequenas quantidades de cloro podem ser produzidas em (I) e (II), se o ácido clorídrico não estiver muito diluído; isso pode ser evitado, empregando ácido sulfúrico diluído.

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado preto de sulfeto de prata, Ag_2S, insolúvel em ácido nítrico diluído a frio, mas nele solúvel a quente:

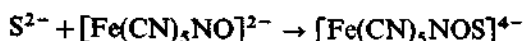
$$S^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S\downarrow$$

3. *Solução de acetato de chumbo:* precipitado preto de sulfeto de chumbo, PbS (Seção **III.4**, reação 2).

4. *Solução de cloreto de bário:* nenhum precipitado.

5. *Prata:* quando uma solução de um sulfeto entra em contato com uma moeda de prata polida, produz-se uma mancha marrom-escura de sulfeto de prata. O resultado é obtido mais rapidamente, adicionando-se algumas gotas de ácido clorídrico diluído. A mancha pode ser removida, friccionando-se a moeda com cal úmida.

6. *Solução de nitroprussiato de sódio, ($Na_2[Fe(CN)_5NO]$):* cor púrpura transitória na presença de soluções alcalinas. Nenhuma reação ocorre com soluções de sulfeto de hidrogênio ou com o gás livre: se, entretanto, um papel de filtro for umedecido com a solução do reagente alcalinizado com solução

de hidróxido de sódio ou amônia, produz-se uma coloração púrpura com sulfeto de hidrogênio livre:

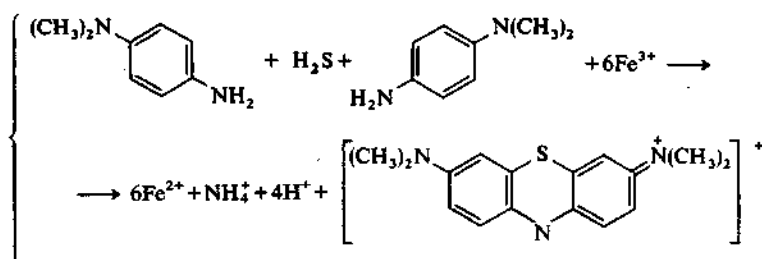
$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]^{4-}$$

O reagente deve ser recém-preparado, dissolvendo um cristal (do tamanho de uma ervilha) de nitroprussiato de sódio puro em um pouco de água destilada.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste alcalina com 1 gota de uma solução de nitroprussiato de sódio a 1% em uma placa de toque. Aparece uma cor violeta. Alternativamente, pode ser empregado um papel de filtro impregnado com uma solução amoniacal 2M de nitroprussiato de sódio.

Sensibilidade: 1 μg de Na_2S. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

7. *Ensaio do azul-de-metileno:* a *p*-aminodimetilanilina é convertida pelo cloreto de ferro (III) e sulfeto de hidrogênio, em solução fortemente ácida, em um corante solúvel em água, o azul-de-metileno:

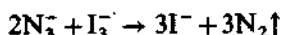
$$(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + H_2S + H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2 + 6Fe^{3+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 6Fe^{2+} + NH_4^+ + 4H^+ + \left[(CH_3)_2N\text{-}C_6H_3\text{<}^{S}_{N}\text{>}C_6H_3\text{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2\right]^+$$

É um ensaio sensível para sulfetos solúveis e sulfeto de hidrogênio.

Coloque 1 gota da solução de teste em uma placa de toque, adicione 1 gota de ácido clorídrico concentrado, misture, e então dissolva alguns grãos de *p*-aminodimetilanilina na mistura (ou adicione 1 gota de solução de cloreto ou sulfato a 1%), e adicione 1 gota de solução 0,5M de cloreto de ferro (III). Após um curto período de tempo (2 a 3 minutos), aparece uma coloração azul-clara.

Sensibilidade: 1 μg de H_2S. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

8. *Catálise da reação de iodo—azida:* soluções de azida de sódio, NaN_3, e iodo (como I_3^-) não reagem, mas a adição de traços de sulfeto, que atuam como catalisador, libera imediatamente o nitrogênio:

$$2N_3^- + I_3^- \rightarrow 3I^- + 3N_2\uparrow$$

Os tiossulfatos e os tiocianatos atuam de modo semelhante e, portanto, devem estar ausentes. Os sulfetos podem, entretanto, ser separados por precipitação com carbonato de zinco ou cádmio. O sulfeto precipitado pode ser então introduzido, por exemplo, na ponta de um fio de platina em um tubo de ensaio semimicro ou tubo de centrífuga, contendo o reagente iodo—azida; observa-se então a liberação de nitrogênio.

Misture 1 gota da solução de teste e 1 gota do reagente em um vidro de relógio. Ocorre uma liberação imediata de gás, em forma de bolhas.

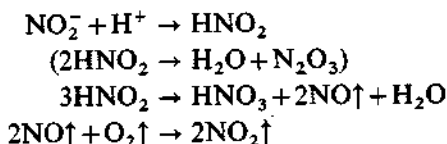
Sensibilidade: 0,3 μg de Na_2S. *Concentração limite:* 1 em 166 000.

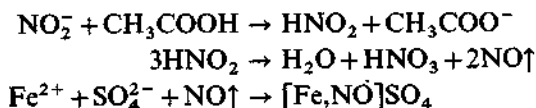
O reagente iodo—azida de sódio é preparado dissolvendo 3 g de azida de sódio em 100 ml de iodo 0,05M. A solução é estável. O teste é mais sensível (para 0,02 µg de Na_2S), empregando um reagente mais concentrado, composto de 1 g de azida de sódio e alguns cristais de iodo em 3 ml de água.

IV.7 NITRITOS, NO_2. *Solubilidade.* O nitrito de prata é pouco solúvel em água. Todos os outros nitritos são solúveis em água.

Para o estudo dessas reações, use uma solução 0,1M de nitrito de potássio, KNO_2, recém-preparada.

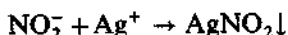
1. Ácido clorídrico diluído: a adição cautelosa do ácido ao nitrito sólido a frio produz uma solução azul-pálida transitória (devido à presença de ácido nitroso livre, HNO_2, ou seu anidrido, N_2O_3) e a liberação de vapores de cor marrom de dióxido de nitrogênio, sendo este último produzido amplamente por combinação do óxido nítrico com o oxigênio do ar. Resultados semelhantes são obtidos com a solução aquosa:

$$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2$$
$$(2HNO_2 \rightarrow H_2O + N_2O_3)$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$
$$2NO\uparrow + O_2\uparrow \rightarrow 2NO_2\uparrow$$

2. Solução de sulfato de ferro (II): adicionando-se uma solução de nitrito cuidadosamente a uma solução concentrada (25%) de sulfato de ferro (II), acidulada com ácido acético diluído ou com sulfúrico diluído, forma-se um anel marrom na junção dos dois líquidos, devido ao composto $[Fe, NO]SO_4$. Se a adição não tiver sido feita com cuidado, surge uma coloração marrom. Esta reação é semelhante ao ensaio do anel marrom para nitratos (veja Seção **IV.18**, reação 3), para o qual um ácido mais forte (ácido sulfúrico concentrado) deve ser empregado:

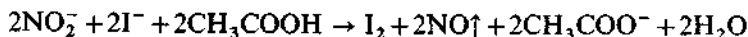
$$NO_2^- + CH_3COOH \rightarrow HNO_2 + CH_3COO^-$$
$$3HNO_2 \rightarrow H_2O + HNO_3 + 2NO\uparrow$$
$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + NO\uparrow \rightarrow [Fe,NO]SO_4$$

Os iodetos, brometos, íons coloridos e aníons que dão compostos coloridos com íons ferro (II) devem estar ausentes.

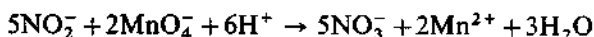
3. Solução de cloreto de bário: nenhum precipitado.

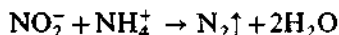
4. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, cristalino, de nitrito de prata proveniente de soluções concentradas:

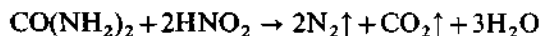
$$NO_2^- + Ag^+ \rightarrow AgNO_2\downarrow$$

5. Solução de iodeto de potássio: a adição de uma solução de nitrito a uma solução de iodeto de potássio, seguida de acidificação com ácido acético ou com ácido sulfúrico diluído, resulta na liberação de iodo, o qual pode ser identificado pela cor azul, produzida com pasta de amido. Um resultado semelhante é obtido pela imersão de um papel de amido—iodeto de potássio, umedecido com um pouco de ácido diluído, na solução. Um método alter-

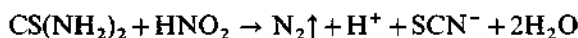
nativo consiste em extrair o iodo liberado com clorofórmio ou tetracloreto de carbono (veja Seção **IV.16**, reação 4):

$$2NO_2^- + 2I^- + 2CH_3COOH \rightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2CH_3COO^- + 2H_2O$$

6. *Solução de permanganato de potássio acidulada:* descora pela ação de uma solução de nitrito, mas sem desprendimento de gás:

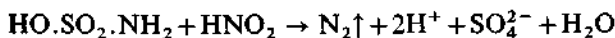
$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

7. *Cloreto de amônio:* fervendo uma solução de nitrito com excesso do reagente sólido, desprende-se nitrogênio, e o nitrito é completamente destruído:

$$NO_2^- + NH_4^+ \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

8. *Uréia, $CO(NH_2)_2$:* tratando uma solução de nitrito com uréia e acidificando a mistura com ácido clorídrico diluído, o nitrito é decomposto, e desprendem-se nitrogênio e dióxido de carbono:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 \rightarrow 2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

9. *Tiouréia, $CS(NH_2)_2$:* tratando uma solução de nitrito em ácido acético diluído com um pouco de tiouréia, desprende-se nitrogênio e produz-se ácido tiociânico. Este pode ser identificado pela cor vermelha produzida com ácido clorídrico diluído e solução de $FeCl_3$:

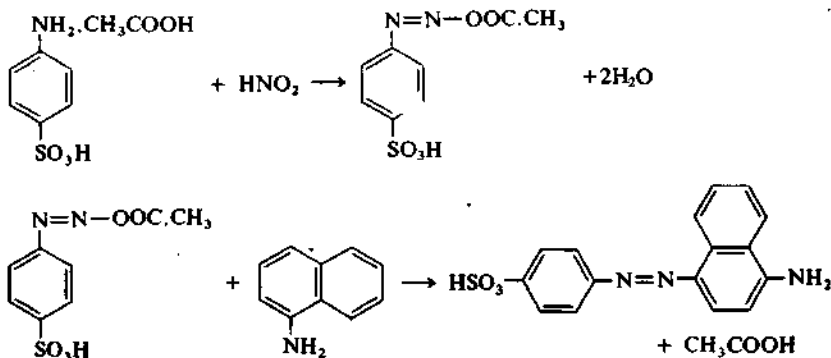
$$CS(NH_2)_2 + HNO_2 \rightarrow N_2\uparrow + H^+ + SCN^- + 2H_2O$$

Os tiocianatos e iodetos interferem e, se presentes, devem ser removidos com excesso de Ag_2SO_4 sólido ou com solução de $AgNO_3$ diluído, antes de adicionar ácido acético e tiouréia.

10. *Ácido sulfâmico ($HO.SO_2.NH_2$):* tratando uma solução de um nitrito com ácido sulfâmico, ele é completamente decomposto:

$$HO.SO_2.NH_2 + HNO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

Nenhum nitrato é formado nessa reação, portanto, é um excelente método de remoção completa de nitrito. Traços de nitrato são formados com cloreto de amônio, uréia e tiouréia (reações 7, 8 e 9).

11. *Reagente α-naftilamina—ácido sulfanílico (ensaio de Griess-Ilosvay):* este ensaio depende da diazotização do ácido sulfanílico pelo ácido nitroso, seguido pela união com a α-naftilamina, para formar um corante azo vermelho:

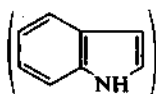
$$NH_2.CH_3COOH\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + HNO_2 \longrightarrow N{=}N{-}OOC.CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + 2H_2O$$

$$N{=}N{-}OOC.CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H + C_{10}H_7NH_2 \longrightarrow HSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_{10}H_6\text{-}NH_2 + CH_3COOH$$

Os íons ferro (III) devem ser mascarados por ácido tartárico. A solução de teste deve ser muito diluída, senão a reação não vai além do estágio da diazotização: 0,2 mg de NO_2^- ℓ^{-1} é a concentração ótima.

Coloque 1 gota da solução de teste ácida ou neutra em uma placa de toque e misture com 1 gota do reagente ácido sulfanílico, seguida de 1 gota do reagente α-naftilamina. Forma-se uma cor vermelha.

Sensibilidade: 0,01 μg de HNO_2. *Concentração limite:* 1 em 5 000 000.

O reagente ácido sulfanílico é preparado dissolvendo 1 g de ácido sulfanílico em 100 ml de ácido acético morno a 30%. O reagente α-naftilamina é preparado fervendo 0,3 g de α-naftilamina com 70 ml de água, filtrando ou decantando o resíduo, e misturando com 30 ml de ácido acético glacial.

12. Reagente indol:

forma-se um nitroso-indol, de cor vermelha.

Coloque 1 gota da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro, adicione 10 gotas do reagente e 5 gotas de ácido sulfúrico 8M. Aparece uma cor vermelho-purpurina.

Concentração limite: 1 em 1 000 000.

O reagente consiste em uma solução de indol em álcool a 96%.

IV.8 CIANETOS, CN^-. *Solubilidade.* Somente os cianetos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água; as soluções dão reação alcalina, devido à hidrólise:

$$CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^-$$

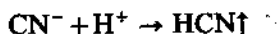
O cianeto de mercúrio (II), $Hg(CN)_2$, também é solúvel em água, mas é praticamente um não-eletrólito, e, portanto, não apresenta as reações iônicas dos cianetos. Muitos cianetos metálicos dissolvem-se em soluções de cianeto de potássio, produzindo sais complexos (cf. Seção **I.34**, c).

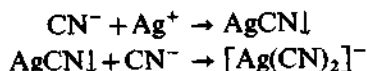
Para o estudo dessas reações, use uma solução 0,1M de cianeto de potássio, KCN, recém-preparada.

Nota: todos os cianetos são altamente venenosos. O ácido livre, HCN, é volátil e particularmente perigoso, de modo que todas as experiências nas quais o gás pode ser desprendido, ou aquelas nas quais os cianetos são aquecidos, deverão ser feitas na capela.

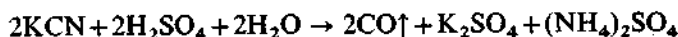
1. Ácido clorídrico diluído: o ácido cianídrico, HCN, com um odor de amêndoas amargas, é desprendido a frio. Deve ser cheirado com extrema cautela. Um método mais satisfatório para identificar o ácido cianídrico consiste em convertê-lo em tiocianato de amônio, deixando o vapor entrar em contato com uma pequena quantidade de polissulfeto de amônio sobre um papel de filtro. O papel pode ser convenientemente colocado sobre o tubo de ensaio, ou cápsula, no qual a substância está sendo tratada com ácido diluído. Adicionando 1 gota de solução de cloreto de ferro (III) e 1 gota de ácido clorídrico diluído ao papel de filtro, obtém-se uma cor vermelha característica, devido ao complexo tiocianato de ferro (III), $Fe(SCN)_3$ (veja

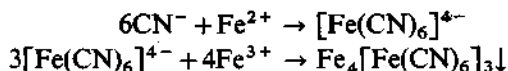
reação 6, abaixo). O cianeto de mercúrio (II) não é decomposto por ácidos diluídos.

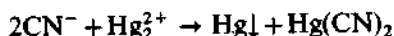
$$CN^- + H^+ \rightarrow HCN\uparrow$$

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de cianeto de prata, AgCN, prontamente solúvel em excesso de solução de cianeto, formando o íon complexo, dicianoargentato (I), $[Ag(CN)_2]^-$ (cf. Seção **III.6**, reação 7):

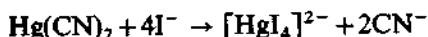
$$CN^- + Ag^+ \rightarrow AgCN\downarrow$$
$$AgCN\downarrow + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$$

O cianeto de prata é solúvel em solução de amônia e em solução de tiossulfato de sódio, mas é insolúvel em ácido nítrico diluído.

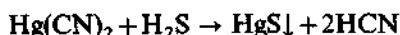
3. *Ácido sulfúrico concentrado:* aqueça um pouco do sal sólido com ácido sulfúrico concentrado; desprende-se monóxido de carbono que pode ser inflamado e queima com uma chama azul. Todos os cianetos, complexos e simples, são decompostos por esse tratamento:

$$2KCN + 2H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO\uparrow + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

4. *Ensaio do azul-da-prússia:* este é um ensaio sensível e é executado da seguinte maneira: a solução do cianeto é fortemente alcalinizada com solução de hidróxido de sódio; adicione alguns mililitros de uma solução recém-preparada de sulfato de ferro (II) (se traços de cianeto estiverem presentes, é melhor empregar uma solução saturada de sulfato de ferro (II) a 25%) e aqueça a mistura. Os íons hexacianoferrato (II) são assim formados. Acidulando com ácido clorídrico (de forma a neutralizar qualquer álcali livre que possa estar presente), obtém-se uma solução clara que dá um precipitado de azul-da-prússia, com a adição de um pouco de solução de cloreto de ferro (III). Se pouco cianeto foi usado, ou está presente na solução a ser testada, obtém-se primeiro uma solução verde; esta deposita o azul-da prússia, em repouso.

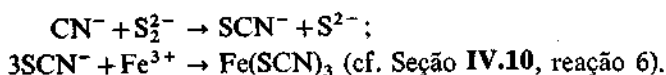
$$6CN^- + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

5. *Solução de nitrato de mercúrio (I):* precipitado cinza de mercúrio metálico (diferença do cloreto, brometo e iodeto):

$$2CN^- + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg\downarrow + Hg(CN)_2$$

O cianeto de mercúrio (II) é muito pouco ionizado em solução. Para detectar cianeto na presença de mercúrio, deve ser adicionado um excesso de iodeto de potássio à amostra, liberando íons cianeto:

$$Hg(CN)_2 + 4I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-} + 2CN^-$$

O cianeto de mercúrio (II) é decomposto pelo sulfeto de hidrogênio, precipitando sulfeto de mercúrio (II), ($K_s = 4 \times 10^{-53}$). Se o precipitado é filtrado, os íons cianeto podem ser testados na solução:

$$Hg(CN)_2 + H_2S \rightarrow HgS\downarrow + 2HCN$$

6. *Ensaio de tiocianato de ferro (III):* este é outro excelente ensaio para cianetos e depende da combinação direta do cianeto alcalino com enxofre

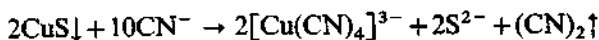
(derivado, de preferência, de um álcali ou polissulfeto de amônio). Adicione um pouco da solução de polissulfeto de amônio à solução de cianeto de potássio contida em uma cápsula de porcelana e evapore em banho-maria até a completa secura, numa capela. O resíduo contém álcali e tiocianato de amônio juntos com polissulfeto residual. Este último é destruído por adição de algumas gotas de ácido clorídrico. Adicione então 1-2 gotas de solução de cloreto de ferro (III). Produz-se imediatamente uma coloração vermelho-sangue, devido ao complexo tiocianato de ferro (III):

$$CN^- + S_2^{2-} \rightarrow SCN^- + S^{2-};$$
$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3$$ (cf. Seção **IV.10**, reação 6).

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture, agitando, 1 gota da solução de teste com 1 gota de sulfeto de amônio amarelo sobre um vidro de relógio e aqueça até a formação de um anel de enxofre em volta do líquido (evaporação à secura, que não seja em banho-maria, deve ser evitada). Adicione 1-2 gotas de ácido clorídrico diluído, deixe esfriar e adicione 1-2 gotas de solução de cloreto de ferro (III) a 3%. Obtém-se uma coloração vermelha.

Sensibilidade: 1 µg de CN^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O ensaio é aplicável na presença de sulfeto ou sulfito; se o tiocianato está originalmente presente, o cianeto deve ser isolado primeiro por precipitação, por exemplo, como cianeto de zinco.

7. *Ensaio de sulfeto de cobre:* soluções de cianeto dissolvem prontamente o sulfeto de cobre (II), formando íons incolores tetracianocuprato (I):

$$2CuS\downarrow + 10CN^- \rightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + 2S^{2-} + (CN)_2\uparrow$$

Note que o número de oxidação do cobre em solução é +1. O ensaio é melhor efetuado sobre papel de filtro ou papel de reação à gota e é aplicável na presença de cloretos, brometos, iodetos e íons hexacianoferratos (II) e (III).

Coloque 1 gota de uma suspensão de sulfeto de cobre recém-preparada sobre um papel de filtro (ou sobre uma placa de toque) e adicione 1 gota da solução de teste. A cor marrom do sulfeto de cobre desaparece imediatamente.

Sensibilidade: 2,5 µg de CN^-. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

A suspensão de sulfeto de cobre é preparada dissolvendo 0,12 g de sulfato de cobre cristalizado em 100 ml de água, adicionando algumas gotas de solução de amônia e enturvando a solução com um pouco de sulfeto de hidrogênio.

Um procedimento alternativo consiste em empregar um papel de filtro quantitativo ou papel de reação à gota que tenha sido impregnado com uma solução amoniacal, contendo 0,1 g de sulfato de cobre por 100 ml, e secado; imediatamente antes do teste, impregne o papel com um pouco de gás sulfídrico, de forma que o papel adquira uma cor marrom uniforme. Coloque 1 gota da solução de teste sobre esse papel; obtém-se um anel branco.

Sensibilidade: 2,5 µg de CN^-. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

8. *Ensaio de acetato de cobre — acetato de benzidina* (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO): esta reação ocorre devido ao potencial de óxido-redução do par cobre (II) — cobre (I) que aumenta, se os íons cobre (I) são removidos por íons cianeto.

Misture algumas gotas da solução de teste com um pouco de ácido sulfúrico diluído em um microtubo de ensaio e coloque (ou fixe) uma tira de papel de reação, que tenha sido umedecido com uma mistura de partes iguais de acetato de cobre e reagente benzidina, na boca do tubo. Produz-se uma coloração azul.

Sensibilidade: 0,25 μg de CN^- *Concentração limite:* 1 em 200 000.

Os gases oxidantes e redutores interferem. Recomenda-se que o ácido cianídrico seja liberado por aquecimento com hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato).

Alternativamente, coloque 1 gota da solução de teste (ou alguns miligramas de amostra sólida) no bulbo de reação da Fig. II.56, adicione 2 fragmentos finos de lâmina de zinco e 2-3 gotas de ácido sulfúrico diluído. Coloque uma pequena tira de papel de filtro quantitativo ou papel de reação à gota umedecido com reagente acetato—acetato de benzidina na parte superior do funil. O papel torna-se azul, devido ao ácido cianídrico ser arrastado pelo hidrogênio.

Sensibilidade: 1 μg de CN^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O reagente acetato de cobre (II) (solução I) é uma solução de acetato de cobre (II) a 3% em água.

O reagente benzidina (solução II) é uma solução de benzidina a 1% em ácido acético 2M.

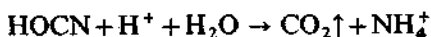
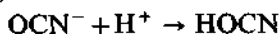
Essas soluções são melhor guardadas separadamente em frascos escuros, bem fechados. Volumes iguais das soluções I e II são misturados imediatamente antes de serem usados.

IV.9 CIANATOS, OCN^-. *Solubilidade.* Os cianatos alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água. Os de prata, mercúrio (I), chumbo e cobre são insolúveis. O ácido livre é um líquido incolor com um odor desagradável e é muito instável.

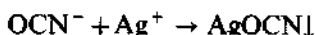
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,2M de cianato de potássio, KOCN.

1. Ácido sulfúrico diluído: efervescência vigorosa, devido principalmente ao desprendimento de dióxido de carbono. O ácido ciânico livre, HOCN, inicialmente liberado, é decomposto em dióxido de carbono e amônia; esta se combina com o ácido sulfúrico presente para formar o sulfato de amônio. Um pouco de ácido ciânico, entretanto, não se decompõe e pode ser reconhecido no gás desprendido, por seu odor penetrante. Aquecendo a solução resultante com hidróxido de sódio, desprende-se amônia (teste com papel de nitrato de mercúrio (I)).

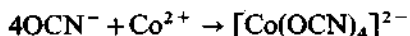
$$OCN^- + H^+ \rightarrow HOCN$$

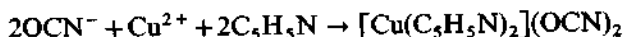
$$HOCN + H^+ + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + NH_4^+$$

2. Ácido sulfúrico concentrado: a reação é semelhante à do ácido diluído, porém mais violenta.

3. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, floculento, de cianato de prata, AgOCN, solúvel em solução de amônia e em ácido nítrico diluído. O precipitado surge instantaneamente, sem formação de complexos (diferença dos cianetos):

$$OCN^- + Ag^+ \rightarrow AgOCN\downarrow$$

4. *Solução de cloreto de bário:* nenhum precipitado.

5. *Solução de acetato de cobalto:* adicionando o reagente a uma solução concentrada de cianato de potássio, produz-se uma coloração azul, devida aos íons tetracianatocobaltato (II), $[Co(OCN)_4]^{2-}$. A cor é estável e um tanto intensificada por adição de etanol:

$$4OCN^- + Co^{2+} \rightarrow [Co(OCN)_4]^{2-}$$

6. *Ensaio de sulfato de cobre — piridina:* adicionando cianato a uma solução diluída de um sal de cobre, na qual foram adicionadas previamente algumas gotas de piridina, forma-se um precipitado azul-lilás do composto $[Cu(C_5H_5N)_2](OCN)_2$, solúvel em clorofórmio, produzindo uma solução azul-safira. Os tiocianatos interferem; deve ser evitado um excesso de soluções de cobre:

$$2OCN^- + Cu^{2+} + 2C_5H_5N \rightarrow [Cu(C_5H_5N)_2](OCN)_2$$

Adicione algumas gotas de piridina a 2-3 gotas de uma solução 0,25M de sulfato de cobre e então coloque cerca de 2 ml de clorofórmio e algumas gotas de solução neutra de cianato. Agite a mistura fortemente; o clorofórmio adquire uma cor azul.

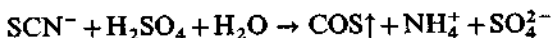
Concentração limite: 1 parte de cianato em 20 000.

O complexo azul é estável na presença de um moderado excesso de ácido acético; a reação pode, portanto, ser aplicada para a detecção de cianatos em solução alcalina. Adicione a solução a ser testada à mistura cobre-piridina-clorofórmio, acrescente o ácido acético lentamente e agite a solução vigorosamente após cada adição. Logo que a solução estiver neutra, o clorofórmio adquire uma cor azul.

IV.10 TIOCIANATOS, SCN^-.[1] *Solubilidade.* Os tiocianatos de prata e cobre (I) são praticamente insolúveis em água; os tiocianatos de mercúrio (II) e chumbo são pouco solúveis; as solubilidades, em g ℓ^{-1} a 20°C, são 0,0003, 0,0005, 0,7 e 0,45, respectivamente. Os tiocianatos da maioria dos outros metais são solúveis.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de tiocianato de potássio, KSCN.

1. *Ácido sulfúrico:* com o ácido concentrado a frio, produz-se uma coloração amarela; aquecendo, ocorre uma reação violenta, formando sulfeto de carbonila (queima com uma chama azul):

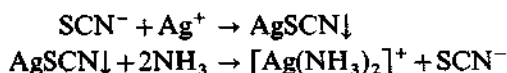
$$SCN^- + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow COS\uparrow + NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

A reação, entretanto, é mais complexa que isso, porque o dióxido de enxofre (descora a solução de fucsina) e o dióxido de carbono podem ser detectados também nos produtos gasosos da decomposição. Na solução, precipita-se enxofre, e o ácido fórmico também pode ser detectado.

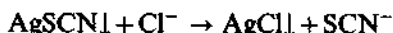
Com o ácido 2,5M, nenhuma reação ocorre a frio; aquecendo, forma-se uma solução amarela, e dióxido de enxofre e um pouco de sulfeto de

1. Os espectros de Raman dos tiocianatos indicam que o íon é —S—C≡N, mais do que S=C=N—, uma vez que foi observada uma linha atribuível à tríplice ligação e não foi observada qualquer linha de dupla ligação. Os sais serão escritos como, por exemplo, KSCN e o íon como SCN^-.

carbonila são liberados. Uma reação semelhante, porém mais lenta, ocorre com o ácido sulfúrico M.

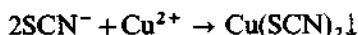
2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco, floculento, de tiocianato de prata, AgSCN, solúvel em solução de amônia, mas insolúvel em ácido nítrico diluído:

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow$$
$$AgSCN\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + SCN^-$$

Fervendo com solução M de cloreto de sódio, o precipitado é convertido em cloreto de prata:

$$AgSCN\downarrow + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + SCN^-$$

(método de separação e diferença dos halogenetos de prata). Por acidificação com ácido clorídrico, os íons tiocianato podem ser detectados com cloreto de ferro (III) (cf. reação 6).

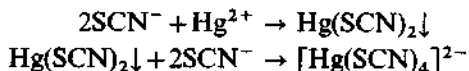
O tiocianato de prata também se decompõe por combustão ou fusão com carbonato de sódio.

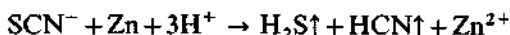
3. *Solução de sulfato de cobre:* primeiro, uma coloração verde, e então observa-se um precipitado preto de tiocianato de cobre (II):

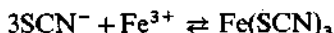
$$2SCN^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(SCN)_2\downarrow$$

Adicionando ácido sulfuroso (solução saturada de dióxido de enxofre), o precipitado converte-se em tiocianato de cobre (I) branco:

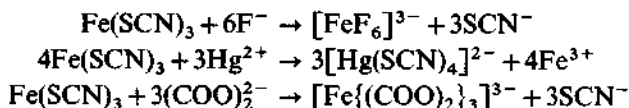
$$2Cu(SCN)_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuSCN\downarrow + 2SCN^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$

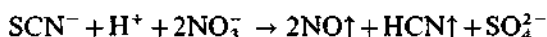
4. *Solução de nitrato de mercúrio (II):* precipitado branco de tiocianato de mercúrio (II), $Hg(SCN)_2$, prontamente solúvel em excesso de solução de tiocianato. Se o precipitado for aquecido, ele incha enormemente, formando as "serpentes-do-faraó", um produto cianogênio polimerizado:

$$2SCN^- + Hg^{2+} \rightarrow Hg(SCN)_2\downarrow$$
$$Hg(SCN)_2\downarrow + 2SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

5. *Ácido clorídrico diluído e zinco:* são liberados sulfeto de hidrogênio e cianeto de hidrogênio (ácido cianídrico) (VENENOSO):

$$SCN^- + Zn + 3H^+ \rightarrow H_2S\uparrow + HCN\uparrow + Zn^{2+}$$

6. *Solução de cloreto de ferro (III):* coloração vermelho-sangue, devido à formação de um complexo:

$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$$

Realmente, existem séries de catíons e aníons complexos formados (Seção **III.22**, reação 11). O complexo neutro (não ionizado) pode ser extraído, agitando com éter. A cor vermelha desaparece pela ação dos fluoretos, íons mercúrio (II) e oxalatos; quando incolor, os complexos formados são mais estáveis:

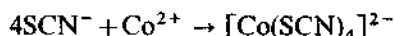
$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \rightarrow [FeF_6]^{3-} + 3SCN^-$$
$$4Fe(SCN)_3 + 3Hg^{2+} \rightarrow 3[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4Fe^{3+}$$
$$Fe(SCN)_3 + 3(COO)_2^{2-} \rightarrow [Fe\{(COO)_2\}_3]^{3-} + 3SCN^-$$

7. *Ácido nítrico diluído:* decomposição por aquecimento, produzindo uma coloração vermelha e desprendendo óxido de nitrogênio e cianeto de hidrogênio (VENENOSO):

$$SCN^- + H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2NO\uparrow + HCN\uparrow + SO_4^{2-}$$

Com ácido nítrico concentrado, ocorre uma reação mais vigorosa com formação de óxido de nitrogênio e dióxido de carbono.

8. *Ensaio de destilação:* o ácido tiociânico livre, HSCN, pode ser liberado pelo ácido clorídrico, destilado em solução de amônia, onde pode ser identificado com cloreto de ferro (III) (cf. reação 6). Este ensaio pode ser aplicado para separar o tiocianato das misturas, contendo íons que iriam interferir na reação 6.

Coloque algumas gotas da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro, acidifique com ácido clorídrico diluído, adicione um pequeno caco de porcelana quebrada e conecte a uma pipeta de absorção de gás (Fig. II.29*c*), contendo 1-2 gotas de solução de amônia. Ferva a solução no tubo de ensaio, suavemente, para eliminar qualquer traço de HSCN presente na solução de amônia. Coloque a solução de amônia em um tubo de ensaio semimicro limpo, acidule ligeiramente com ácido clorídrico diluído e adicione 1 gota de solução de cloreto de ferro (III). Obtém-se uma coloração vermelha.

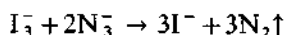
9. *Solução de nitrato de cobalto:* coloração azul, devido à formação de $[Co(SCN)_4]^{2-}$ (Seção **III.26**, reação 6), mas não se produz precipitado (distinção dos hexacianoferratos (II) e (III) e cianeto):

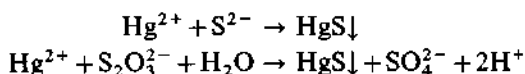
$$4SCN^- + Co^{2+} \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}$$

A técnica de ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste em um microcadinho com uma gotinha (0,02 ml) de solução 0,5M de nitrato de cobalto e evapore até a secura. O resíduo, esteja o tiocianato presente ou não, tem cor violeta que se descora lentamente. Adicione algumas gotas de acetona. Obtém-se uma coloração verde ou verde azulada.

Sensibilidade: 1 μg de SCN^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

Os nitritos produzem uma coloração vermelha, devido ao tiocianato de nitrosila e, portanto, interferem no teste.

10. *Catálise da reação de iodo – azida:* traços de tiocianatos atuam como um poderoso catalisador na reação entre o triiodeto (iodo) e azida de sódio, que, de outro modo, seria extremamente lenta:

$$I_3^- + 2N_3^- \rightarrow 3I^- + 3N_2\uparrow$$

Os sulfetos (cf. Seção **IV.6**, reação 8) e tiossulfatos (cf. Seção **IV.5**, reação 9) produzem um efeito catalítico semelhante; eles podem ser removidos por precipitação com solução de nitrito de mercúrio (II):

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS\downarrow$$
$$Hg^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow HgS\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Quantidades consideráveis de iodo retardam a reação; portanto, o iodo é quase completamente removido por adição de um excesso de solução

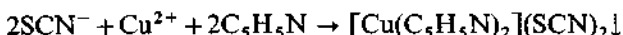
de nitrato de mercúrio (II), formando o íon complexo $[HgI_4]^{2-}$, que não afeta a catálise.

Misture 1 gota da solução de teste com 1 gota do reagente iodo—azida em uma placa de toque. Desprendem-se bolhas de gás (nitrogênio).

Sensibilidade: 1,5 µg de KSCN. *Concentração limite:* 1 em 30 000.

O reagente é preparado dissolvendo 3 g de azida de sódio em 100 ml de iodo 0,05M.

11. Reagente sulfato de cobre (II)—piridina: adicionando uma solução neutra de um tiocianato a uma solução diluída de um sal de cobre, contendo algumas gotas de piridina, forma-se um precipitado verde amarelado de composição $[Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2$; o composto é solúvel em clorofórmio, ao qual confere uma coloração verde-esmeralda. Os cianatos interferem nessa reação; deve ser evitado um excesso de piridina.

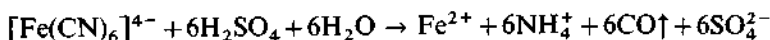
$$2SCN^- + Cu^{2+} + 2C_5H_5N \rightarrow [Cu(C_5H_5N)_2](SCN)_2\downarrow$$

Adicione algumas gotas de piridina a 3-4 gotas de uma solução 0,25M de sulfato de cobre, então coloque cerca de 2 ml de clorofórmio e umas gotas de solução de tiocianato neutra. Agite a mistura vigorosamente. O clorofórmio adquirirá uma cor verde.

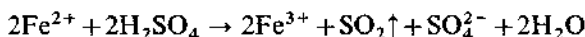
Concentração limite: 1 em 50 000.

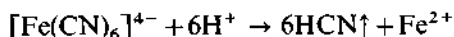
IV.11 ÍONS HEXACIANOFERRATO (II), OU FERROCIANETO, $[Fe(CN)_6]^{4-}$. *Solubilidade.* Os hexacianoferratos (II) dos metais alcalinos e alcalino-terrosos são solúveis em água. Os de outros metais são insolúveis em água e em ácidos diluídos a frio, mas são decompostos pelos álcalis.

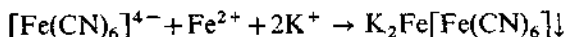
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,025M de hexacianoferrato (II) de potássio, $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$.

1. Ácido sulfúrico concentrado: ocorre uma decomposição completa em ebulição prolongada com liberação de monóxido de carbono, que queima com uma chama azul:

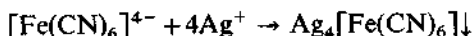
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 6NH_4^+ + 6CO\uparrow + 6SO_4^{2-}$$

um pouco de dióxido de enxofre também pode ser produzido, devido à oxidação do ferro (II) com ácido sulfúrico:

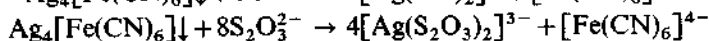
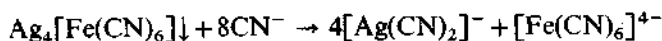
$$2Fe^{2+} + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe^{3+} + SO_2\uparrow + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Com ácido sulfúrico diluído, ocorre a frio uma reação limitada, mas a ebulição provoca uma decomposição parcial do hexacianoferrato (II), com liberação de cianeto de hidrogênio (VENENO):

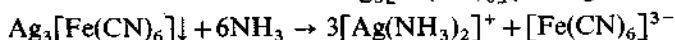
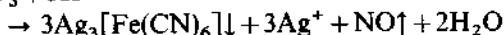
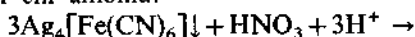
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H^+ \rightarrow 6HCN\uparrow + Fe^{2+}$$

Os íons ferro (II), formados nessa reação, reagem com o hexacianoferrato (II) não decomposto, produzindo inicialmente um precipitado branco de hexacianoferrato (II) de ferro (II) e potássio:

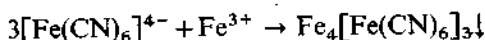
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{2+} + 2K^+ \rightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é gradualmente oxidado pelo oxigênio atmosférico a azul-da-prússia (cf. Seção **III.21**, reação 6).

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de hexacianoferrato (II) de prata:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Ag^+ \rightarrow Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em amônia (distinção do hexacianoferrato (III)) e em ácido nítrico, mas solúvel em cianeto de potássio e tiossulfato de sódio:

$$Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 8CN^- \rightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 8S_2O_3^{2-} \rightarrow 4[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Aquecendo com ácido nítrico concentrado, o precipitado é transformado em hexacianoferrato (III) de prata vermelho-laranja, sendo então solúvel em amônia:

$$3Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow + 3Ag^+ + NO\uparrow + 2H_2O$$
$$Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

3. *Solução de cloreto de ferro (III):* precipitado de azul-da-prússia em soluções neutras ou ácidas

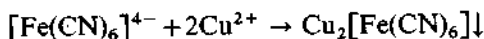
$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

o precipitado é decomposto por soluções de hidróxidos alcalinos, formando hidróxido de ferro (III) marrom (cf. Seção **III.22**, reação 6).

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste em uma placa de toque com 1 gota de solução de cloreto de ferro (III). Forma-se um precipitado (ou mancha) azul.

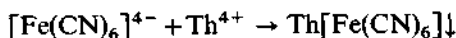
Sensibilidade: 1 μg de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. *Concentração limite:* 1 em 400 000.

4. *Solução de sulfato de ferro (II):* precipitado branco de hexacianoferrato (II) de ferro (II) e potássio, $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, que se torna rapidamente azul por oxidação (veja reação 1 e também Seção **III.21**, reação 6).

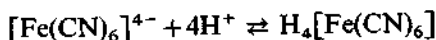
5. *Solução de sulfato de cobre:* precipitado marrom de hexacianoferrato (II) de cobre:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Cu^{2+} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácido acético diluído, mas se decompõe em soluções de hidróxidos alcalinos.

6. *Solução de nitrato de tório:* precipitado branco de hexacianoferrato (II) de tório:

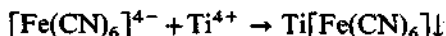
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Th^{4+} \rightarrow Th[Fe(CN)_6]\downarrow$$

É um precipitado difícil de filtrar, pois tende a formar um colóide. A reação pode ser usada para distinguir íons hexacianoferrato (II) dos hexacianoferrato (III) e tiocianato, os quais não reagem.

7. *Ácido clorídrico:* misturando uma solução concentrada de hexacianoferrato (II) de potássio com ácido clorídrico 1:1, forma-se o hexacianoferrato (II) de hidrogênio, que pode ser extraído por éter:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+ \rightleftarrows H_4[Fe(CN)_6]$$

Evaporando o éter, a substância é obtida como um sólido cristalino, branco.

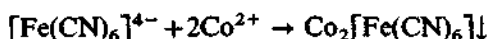
8. *Solução de molibdato de amônio:* empregando-se uma solução de hexacianoferrato (II) de potássio, acidulada com ácido clorídrico diluído, forma-se um precipitado marrom de hexacianoferrato (II) de molibdenil. A composição exata do precipitado não é conhecida. O precipitado é insolúvel em ácidos diluídos, mas solúvel em soluções de hidróxidos alcalinos. O ensaio pode ser aplicado para diferenciar íons hexacianoferrato (II) dos hexacianoferrato (III) e tiocianato, os quais não reagem.

9. *Solução de cloreto de titânio (IV):* precipitado floculento, marrom avermelhado, de hexacianoferrato (II) de titânio (IV):

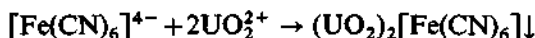
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Ti^{4+} \rightarrow Ti[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é insolúvel em ácido clorídrico 6M. Os íons hexacianoferrato (III) não reagem. Os aníons oxidantes (como cromato, arseniato ou nitrito) devem estar ausentes, pois oxidam os íons hexacianoferrato (II) em meio ácido.

O ensaio à gota pode ser feito como se segue: coloque 1 gota da solução de teste em uma placa de toque, acidifique com ácido clorídrico e coloque 1 gota do reagente. Obtém-se um precipitado marrom avermelhado na presença de íons hexacianoferrato (II).

O reagente é preparado adicionando 10 ml de cloreto de titânio (IV) líquido a 90 ml de ácido clorídrico 1:1.

10. *Solução de nitrato de cobalto:* precipitado verde cinzento de hexacianoferrato (II) de cobalto, insolúvel em ácido clorídrico ou acético diluídos:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Co^{2+} \rightarrow Co_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

11. *Solução de acetato de uranilo:* precipitado marrom de hexacianoferrato (II) de uranilo:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2UO_2^{2+} \rightarrow (UO_2)_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O ácido acético diluído também deve estar presente. Os íons hexacianoferrato (III) reagem somente em soluções concentradas, após um longo repouso ou aquecimento, dando um precipitado amarelo-pardo. O papel de filtro pode reduzir o hexacianoferrato (III) a hexacianoferrato (II); por isso, o ensaio não deve ser feito sobre o papel de filtro.

O ensaio de toque é realizado da seguinte maneira: coloque 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque e adicione 1 gota de solução 0,1M de acetato de uranilo. Obtém-se um precipitado ou mancha marrom dentro de 2 minutos.

Sensibilidade: 1 μg de $[Fe(CN)_6]^{4-}$. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

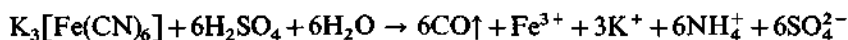
12. *Ensaio por via seca:* todos os compostos de hexacianoferrato (II) são decompostos por aquecimento, desprendendo nitrogênio e cianogênio:

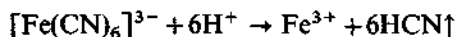
$$3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow N_2\uparrow + 2(CN)_2\uparrow + 12KCN + Fe_3C + C$$

IV.12 ÍONS HEXACIANOFERRATO (III), OU FERRICIANETO, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. *Solubilidade.* Os hexacianoferratos (III) alcalinos, alcalino-terrosos e férricos são solúveis em água. Os da maioria dos outros metais são insolúveis ou escassamente solúveis. Os hexacianoferratos (III) metálicos são, em geral, mais solúveis que os hexacianoferratos (II) metálicos.

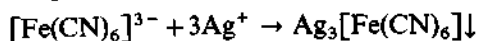
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,033M de hexacianoferrato (III) de potássio, $K_3[Fe(CN)_6]$.

1. Ácido sulfúrico concentrado: aquecendo hexacianoferrato (III) sólido com este ácido, ele se decompõe completamente, desprendendo monóxido de carbono:

$$K_3[Fe(CN)_6]+6H_2SO_4+6H_2O \rightarrow 6CO\uparrow+Fe^{3+}+3K^++6NH_4^++6SO_4^{2-}$$

Com ácido sulfúrico diluído a frio, nenhuma reação ocorre; fervendo, desprende-se ácido cianídrico (VENENO):

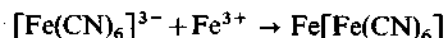
$$[Fe(CN)_6]^{3-}+6H^+ \rightarrow Fe^{3+}+6HCN\uparrow$$

Este ensaio deve ser efetuado numa capela com boa ventilação.

2. Solução de nitrato de prata: precipitado laranja avermelhado de hexacianoferrato (III) de prata:

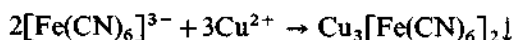
$$[Fe(CN)_6]^{3-}+3Ag^+ \rightarrow Ag_3[Fe(CN)_6]\downarrow$$

O precipitado é solúvel em amônia (distinção dos hexacianoferratos (II)), mas insolúvel em ácido nítrico.

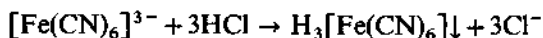
3. Solução de sulfato de ferro (II): precipitado azul-escuro de azul-da-prússia (primitivamente chamado azul-de-turnbull), em solução neutra ou ácida (cf. Seção **III.21**, reação 7).

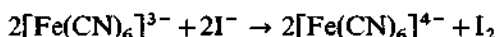
4. Solução de cloreto de ferro (III): coloração marrom, devido à formação do hexacianoferrato (III) de ferro (III) não dissociado:

$$[Fe(CN)_6]^{3-}+Fe^{3+} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6]$$

(cf. Seção **III.22**, reação 7).

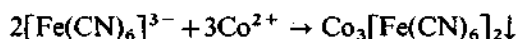
5. Solução de sulfato de cobre: precipitado verde de hexacianoferrato (III) de cobre (II):

$$2[Fe(CN)_6]^{3-}+3Cu^{2+} \rightarrow Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

6. Ácido clorídrico concentrado: adicionando ácido clorídrico concentrado a uma solução saturada de hexacianoferrato (III) de potássio a frio, obtém-se um precipitado de hexacianoferrato (III) de hidrogênio livre (ácido ferricianídrico):

$$[Fe(CN)_6]^{3-}+3HCl \rightarrow H_3[Fe(CN)_6]\downarrow+3Cl^-$$

7. Solução de iodeto de potássio: o iodo é liberado na presença de ácido clorídrico diluído e pode ser identificado pela cor azul produzida com a solução de amido:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-}+2I^- \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-}+I_2$$

A reação é reversível; em solução neutra, o iodo oxida os íons hexacianoferrato (II).

8. Solução de nitrato de cobalto: precipitado vermelho de hexacianoferrato (III) de cobalto, que é insolúvel em ácido clorídrico, mas solúvel em amônia:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-}+3Co^{2+} \rightarrow Co_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

9. Reagente benzidina (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO): precipitado azul de um produto de oxidação. Outros agentes oxidantes (molibdatos, cromatos etc.) devem estar ausentes. O ensaio é aplicável na presença de hexacianoferrato (II), pois o hexacianoferrato (II) de benzidina é branco; contudo, a sensibilidade é reduzida e é melhor precipitar primeiro o hexacianoferrato (II) como hexacianoferrato (II) de chumbo, branco, solúvel pela adição de acetato de chumbo, permanecendo o hexacianoferrato (III) na solução.

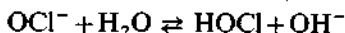
Misture 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque com 1 gota do reagente benzidina. Se o hexacianoferrato (II) estiver presente, adicione, antes do reagente, 1 gota de solução de nitrato de chumbo a 1%. Obtém-se um precipitado ou uma coloração azul.

Sensibilidade: 1 μg de $[Fe(CN)_6]^{3-}$. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

10. Ação do calor: os hexacianoferratos (III) alcalinos decompõem-se de forma semelhante aos hexacianoferratos (II) (cf. Seção **IV.11**, reação 12):

$$6K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 6N_2\uparrow + 3(CN)_2\uparrow + 18KCN + 2Fe_3C + 10C$$

IV.13 HIPOCLORITOS, OCl^-. *Solubilidade.* Todos os hipocloritos são solúveis em água. Eles dão reação alcalina, devido à hidrólise:

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

Em solução, os hipocloritos decompõem-se lentamente a frio, mas rapidamente a quente, formando íons clorato e cloreto:

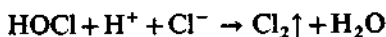
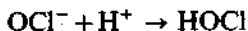
$$3OCl^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

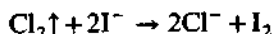
Assim, se essas reações precisam ser estudadas, a solução deve ser recém-preparada. Obtém-se uma solução de hipoclorito de sódio M, saturando hidróxido de sódio 2M com cloro gasoso:

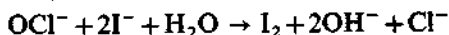
$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

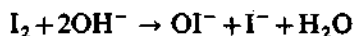
Os íons cloreto estão invariavelmente presentes e estes interferirão em algumas das reações iônicas.

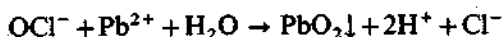
1. Ácido clorídrico diluído: inicialmente, a solução torna-se amarela; depois, ocorre uma efervescência e o cloro é desprendido:

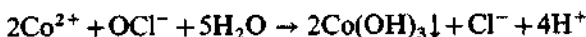
$$OCl^- + H^+ \rightarrow HOCl$$
$$HOCl + H^+ + Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2O$$

O gás pode ser identificado por: a) sua cor verde amarelada e odor irritante; b) branquear o papel de tornassol úmido; c) sua ação sobre o papel de goma de amido—iodeto de potássio, que ele torna azul-escuro:

$$Cl_2\uparrow + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

2. Papel de goma de amido—iodeto de potássio: forma-se uma cor preta azulada em uma solução neutra ou fracamente alcalina, como resultado da separação do iodo:

$$OCl^- + 2I^- + H_2O \rightarrow I_2 + 2OH^- + Cl^-$$

Se a solução for muito alcalina, a cor desaparece por causa da formação dos íons hipoiodito e iodeto:

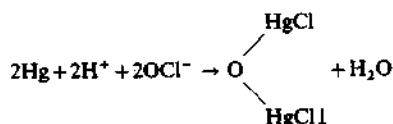
$$I_2+2OH^- \rightarrow OI^-+I^-+H_2O$$

3. *Solução de acetato de chumbo ou nitrato de chumbo:* em ebulição, produz dióxido de chumbo marrom:

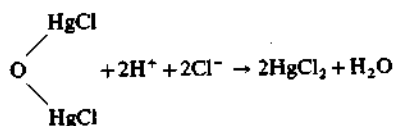
$$OCl^-+Pb^{2+}+H_2O \rightarrow PbO_2\downarrow+2H^++Cl^-$$

4. *Solução de nitrato de cobalto:* adicionando algumas gotas do reagente a uma solução de hipoclorito, obtém-se um precipitado preto de hidróxido de cobalto (III):

$$2Co^{2+}+OCl^-+5H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow+Cl^-+4H^+$$

Os íons hidrogênio, formados na reação, são neutralizados pelo excesso de álcali presente. Aquecendo, o oxigênio é liberado (identificado pelo reavivamento da lasca incandescente), o cobalto atua como catalisador:

$$2OCl^- \rightarrow 2Cl^-+O_2\uparrow$$

5. *Mercúrio:* agitando uma solução de um hipoclorito levemente acidulada (empregue ácido sulfúrico) com mercúrio, forma-se um precipitado marrom de cloreto básico de mercúrio (II), $(HgCl)_2O$:

$$2Hg+2H^++2OCl^- \rightarrow O\begin{matrix}\diagup HgCl \\ \diagdown HgCl\downarrow\end{matrix}+H_2O$$

O precipitado é solúvel em ácido clorídrico diluído, formando cloreto de mercúrio (II) não dissociado:

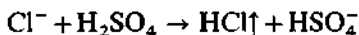
$$O\begin{matrix}\diagup HgCl \\ \diagdown HgCl\end{matrix}+2H^++2Cl^- \rightarrow 2HgCl_2+H_2O$$

Se o precipitado é separado do excesso de mercúrio, lavado e dissolvido em ácido clorídrico, o mercúrio pode ser detectado na solução, passando sulfeto de hidrogênio através dele (cf. Seção **III.8**).

A água de cloro, sob condições semelhantes, produz um precipitado branco de cloreto de mercúrio (II), Hg_2Cl_2.

IV.14 CLORETOS, Cl^-. *Solubilidade.* A maioria dos cloretos é solúvel em água. O cloreto de mercúrio (I) Hg_2Cl_2, cloreto de prata, AgCl, cloreto de chumbo, $PbCl_2$ (este é escassamente solúvel a frio, mas prontamente solúvel em água fervendo), cloreto de cobre (I), CuCl, oxicloreto de bismuto, BiOCl, oxicloreto de antimônio, SbOCl, e oxicloreto de mercúrio, Hg_2OCl_2, são insolúveis em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de cloreto de sódio, NaCl.

1. Ácido sulfúrico concentrado: ocorre uma decomposição considerável do cloreto a frio, e completa a quente, com desprendimento de cloreto de hidrogênio:

$$Cl^- + H_2SO_4 \rightarrow HCl\uparrow + HSO_4^-$$

O produto é reconhecido por: a) seu odor picante e a produção de fumaças brancas, que são gotículas de ácido clorídrico, formadas quando se sopra a boca do tubo; b) desenvolver nuvens brancas de cloreto de amônio, quando um bastão de vidro umedecido com solução de amônia é mantido perto da boca do tubo; c) tornar vermelho o papel de tornassol.

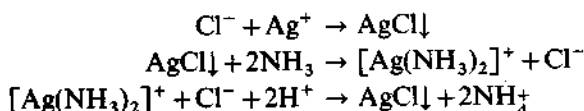
2. Dióxido de manganês e ácido sulfúrico concentrado: se se misturar o cloreto sólido com uma quantidade igual de dióxido de manganês precipitado,[1] adicionar ácido sulfúrico concentrado e aquecer a mistura suavemente, desprende-se cloro, que é identificado por seus odores sufocantes, de cor verde amarelada, pelo branqueamento do papel de tornassol umedecido e a conversão para azul do papel de goma de amido—iodeto de potássio. O cloreto de hidrogênio, inicialmente formado, é oxidado a cloro:

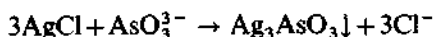
$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

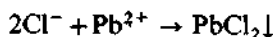
3. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, floculento, de cloreto de prata, AgCl, insolúvel em água e em ácido nítrico diluído, mas solúvel em solução diluída de amônia e em soluções de cianeto de potássio e tiossulfato de sódio (veja Seção **III.6**, reação 1, e também Seção **I.33**):

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

Se o cloreto de prata precipitado é filtrado, lavado com água destilada e então agitado com solução de arsenito de sódio, ele é convertido em arsenito de prata amarelo (distinguir do brometo de prata e iodeto de prata, que não são afetados por este tratamento). Este ensaio pode ser empregado como uma prova confirmatória para o cloreto:

$$3AgCl + AsO_3^{3-} \rightarrow Ag_3AsO_3\downarrow + 3Cl^-$$

4. Solução de acetato de chumbo: precipitado branco de cloreto de chumbo, $PbCl_2$, proveniente de soluções concentradas (veja Seção **III.4**, reação 1):

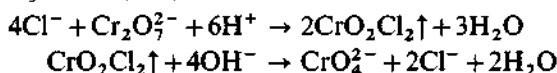
$$2Cl^- + Pb^{2+} \rightarrow PbCl_2\downarrow$$

5. Ácido sulfúrico e dicromato de potássio (ensaio de cloreto de cromila): o cloreto sólido é intimamente misturado com três partes de seu peso de dicromato de potássio pulverizado, em um pequeno frasco de destilação (Fig. IV.1); um volume igual de ácido sulfúrico concentrado é adicionado, e a mistura suavemente aquecida.[2] Os vapores de cor vermelha intensa de cloreto de cromila, CrO_2Cl_2, que são desprendidos, passam para uma

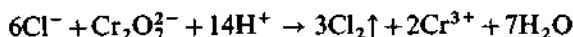
---

1. Comumente, o produto comercial (pirolusita) contém consideráveis quantidades de cloretos.

2. Este ensaio não deve ser efetuado na presença de cloratos, devido ao perigo de formação de dióxido de cloro explosivo (Seção **IV.19**, reação 1).

solução de hidróxido de sódio contida em um tubo de ensaio. A solução amarela resultante no tubo de ensaio contém cromato de sódio; isso é comprovado pela acidulação com ácido sulfúrico diluído e adição de 1-2 ml de álcool amílico[1] e um pouco de solução de peróxido de hidrogênio. A camada orgânica torna-se azul. Alternativamente, o ensaio do reagente difenilcarbazida (Seção **IV.33**, reação 10) pode ser aplicado. A formação de um cromato no destilado indica que um cloreto estava presente na substância sólida, pois o cloreto de cromila é um líquido muito volátil (ponto de ebulição 116,5°C).

$$4Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2CrO_2Cl_2\uparrow + 3H_2O$$
$$CrO_2Cl_2\uparrow + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 2Cl^- + 2H_2O$$

Pequena quantidade de cloro também pode ser liberada, devido à reação:

$$6Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Cl_2\uparrow + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

e esta diminui a sensibilidade do ensaio.

Os brometos e iodetos dão halogênios livres, que produzem soluções incolores com hidróxido de sódio: se a relação de iodeto para cloreto exceder a 1:15, a formação do cloreto de cromila será impedida e haverá desprendimento de cloro.[2] Os fluoretos dão origem ao fluoreto de cromila volátil, CrO_2F_2, que é decomposto pela água, e por isso devem estar ausentes ou ser removidos. Os nitritos e nitratos interferem, podendo formar o cloreto de nitrosila. Os cloratos, naturalmente, devem estar ausentes.

Os cloretos de mercúrio, devido à sua pouca ionização, não respondem a este ensaio. Ocorre somente a transformação parcial para CrO_2Cl_2 com os cloretos de chumbo, prata, antimônio e estanho.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: no tubo da Fig II.57, coloque alguns miligramas da amostra sólida (ou evapore 1-2 gotas da solução de teste), adicione uma pequena quantidade de dicromato de potássio pulverizado e 1 gota de ácido sulfúrico concentrado. Coloque uma solução alcoólica de difenilcarbazida a 1% no capilar da rolha, cerca de 1 mm de altura, e aqueça o aparelho por alguns minutos. O cloreto de cromila desprende-se, fazendo o reagente adquirir uma cor azul.

Sensibilidade: 1,5 μg de Cl^-. *Concentração limite:* 1 em 30 000.

Alternativamente, empregue quantidades iguais de materiais no aparelho da Fig. II.53 e substitua a solução de difenilcarbazida por 1 gota de álcali diluído no bulbo de vidro. Aqueça por alguns minutos e, após resfriamento, coloque o bulbo de vidro em contato com algumas gotas de solução alcoólica de difenilcarbazida, que tenha sido tratada com um pouco de ácido sulfúrico diluído, e que se encontra em uma placa de toque. Obtém-se uma coloração violeta.

Sensibilidade: 0,3 μg de Cl^-. *Concentração limite:* 1 em 150 000.

Pequenas quantidades de brometos (5%) não interferem, mas quantidades maiores dão bromo suficiente para oxidar o reagente; é melhor,

1. O éter dietílico também pode ser empregado, mas, por suas características de alta inflamabilidade e a possível presença de peróxidos (a menos que sejam previamente removidos por tratamento especial), é preferível utilizar o álcool amílico ou, menos eficientemente, o acetato de amila.

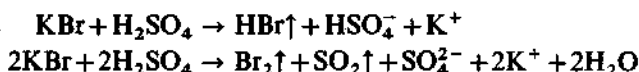
2. O iodo reage com o ácido crômico, produzindo ácido iódico; este último, na presença de ácido sulfúrico concentrado e especialmente a quente, libera o cloro dos cloretos, regenerando o iodeto. Isso explica porque não se forma cloreto de cromila.

portanto, adicionar um pouco de fenol à solução reagente, quando então o bromo é removido como tribromofenol. Os nitratos interferem, formando cloreto de nitrosila, mas podem ser reduzidos a sais de amônio. A interferência dos iodetos já foi examinada acima.

IV.15 BROMETOS, Br^-. *Solubilidade.* Os brometos de prata, mercúrio (I) e cobre (I) são insolúveis em água. O brometo de chumbo é escassamente solúvel a frio, mas bastante solúvel em água fervendo. Todos os outros brometos são solúveis.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de brometo de potássio, KBr.

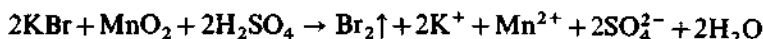
1. Ácido sulfúrico concentrado: quando o ácido sulfúrico concentrado é derramado sobre brometo de potássio sólido, forma-se, primeiro, uma solução marrom avermelhada e, posteriormente, desprendem-se vapores de bromo da mesma cor que acompanham o brometo de hidrogênio (fumaça em ar úmido):

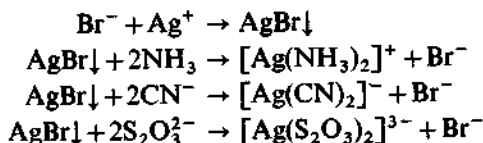
$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow HBr\uparrow + HSO_4^- + K^+$$
$$2KBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + SO_4^{2-} + 2K^+ + 2H_2O$$

Essas reações são aceleradas por aquecimento. Substituindo o ácido sulfúrico por ácido fosfórico concentrado e aquecendo a mistura, forma-se somente brometo de hidrogênio:

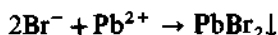
$$KBr + H_3PO_4 \rightarrow HBr\uparrow + H_2PO_4^- + K^+$$

As propriedades do brometo de hidrogênio são semelhantes às do cloreto de hidrogênio.

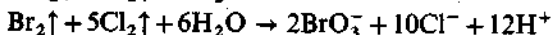
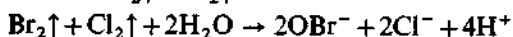
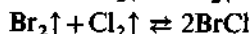
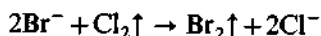
2. Dióxido de manganês e ácido sulfúrico concentrado: quando se aquece uma mistura de um brometo sólido, dióxido de manganês precipitado e ácido sulfúrico concentrado, desprendem-se vapores de bromo de cor marrom avermelhada. O bromo é reconhecido por: a) seu cheiro fortemente irritante; b) branqueamento do papel de tornassol; c) tingir o papel de goma de amido de vermelho-laranja; d) coloração vermelha produzida sobre um papel de filtro impregnado de fluoresceína (veja reação 8):

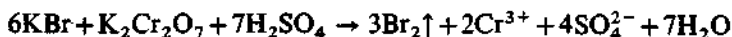
$$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2\uparrow + 2K^+ + Mn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

3. Solução de nitrato de prata: precipitado floculento, amarelo-pálido, de brometo de prata, AgBr, escassamente solúvel em solução de amônia diluída, mas prontamente solúvel em solução de amônia concentrada. O precipitado também é solúvel em soluções de cianeto de potássio e tiossulfato de sódio, mas insolúvel em ácido nítrico diluído:

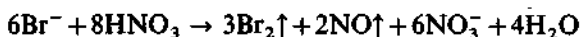
$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow$$
$$AgBr\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$$
$$AgBr\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + Br^-$$
$$AgBr\downarrow + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

4. Solução de acetato de chumbo: precipitado branco, cristalino, de brometo de chumbo:

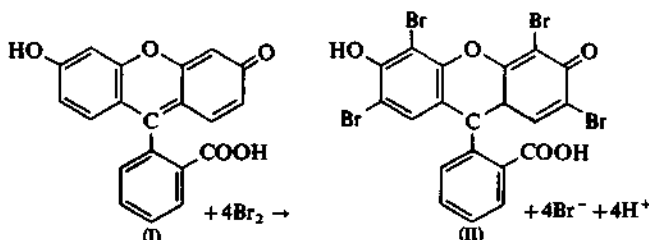
$$2Br^- + Pb^{2+} \rightarrow PbBr_2\downarrow$$

O precipitado é solúvel em água fervendo.

5. *Água de cloro:*[1] a adição gota a gota deste reagente a uma solução de um brometo libera bromo livre, que colore a solução de vermelho-laranja; se adicionarmos dissulfeto de carbono, clorofórmio ou tetracloreto de carbono (2 ml) e agitarmos o líquido, o bromo dissolve-se no solvente (veja a lei de distribuição, Seção **I.45**) e, após um período de repouso, forma-se uma solução marrom avermelhada abaixo da camada aquosa incolor. Com excesso de água de cloro, o bromo converte-se em monocloreto de bromo amarelo ou em ácido hipobromoso ou ácido brômico incolores, resultando numa solução amarelo-pálida ou incolor (distinguir do iodeto).

$$2Br^- + Cl_2\uparrow \rightarrow Br_2\uparrow + 2Cl^-$$
$$Br_2\uparrow + Cl_2\uparrow \rightleftarrows 2BrCl$$
$$Br_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O \rightarrow 2OBr^- + 2Cl^- + 4H^+$$
$$Br_2\uparrow + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O \rightarrow 2BrO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

6. *Dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado:* aquecendo suavemente uma mistura de um brometo sólido, ácido sulfúrico concentrado e dicromato de potássio (veja cloretos, Seção **IV.14**, reação 5) e passando os vapores desprendidos em água, produz-se uma solução marrom amarelada, contendo bromo livre, mas nenhum cromo. Tratando com solução de hidróxido de sódio, obtém-se uma solução incolor (ou, às vezes, amarelo-pálida), que não dá reação de cromato com ácido sulfúrico diluído, peróxido de hidrogênio e álcool amílico, ou com o reagente difenilcarbazida (distinguir do cloreto).

$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Br_2\uparrow + 2Cr^{3+} + 4SO_4^{2-} + 7H_2O$$

7. *Ácido nítrico:* o ácido nítrico a quente, moderamente concentrado (1:1), oxida os brometos a bromo:

$$6Br^- + 8HNO_3 \rightarrow 3Br_2\uparrow + 2NO\uparrow + 6NO_3^- + 4H_2O$$

8. *Ensaio de fluoresceína:* o bromo livre transforma o corante amarelo fluoresceína (I) em tetrabromofluoresceína vermelha ou eosina (II). Um papel de filtro impregnado com solução de fluoresceína é, portanto, um valioso reagente para vapor de bromo, pois o papel adquire uma cor vermelha.

$$\text{(I)} + 4Br_2 \rightarrow \text{(II)} + 4Br^- + 4H^+$$

O cloro tende a branquear o reagente. O iodo forma iodo-eosina de cor vermelho-violeta e por isso deve estar ausente. Se o brometo for oxidado a bromo livre por aquecimento com dióxido de chumbo e ácido acético,

1. Na prática, é mais conveniente empregar solução de hipoclorito de sódio diluído, acidulada com ácido clorídrico diluído.

praticamente não se desprende cloro dos cloretos, e por isso o ensaio pode ser efetuado na presença de cloretos:

$$2Br^- + PbO_2 + 4CH_3COOH \rightarrow Br_2\uparrow + Pb^{2+} + 4CH_3COO^- + 2H_2O$$

Coloque 1 gota da solução de teste juntamente com alguns miligramas de dióxido de chumbo e ácido acético no aparelho da Fig. II.56 e feche o tubo com o funil que leva uma tira de papel de filtro impregnada com o reagente e seca. Aqueça o aparelho suavemente. Forma-se uma mancha circular vermelha no papel de teste amarelo.

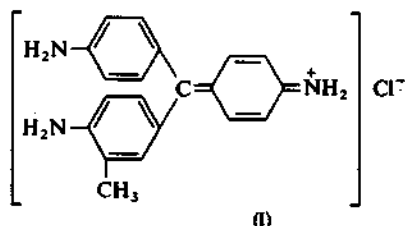
Alternativamente, o aparelho da Fig. II.57 pode ser empregado, enchendo cerca de 1 mm de altura do tubo com o reagente.

Sensibilidade: 2 μg de Br_2. *Concentração limite:* 1 em 25 000.

O reagente fluoresceína consiste em uma solução saturada de fluoresceína em álcool a 50%.

9. *Ensaio de fucsina (ou magenta):* o corante fucsina (I) forma um com-

H₂N, H₂N, CH₃, C=, =N⁺H₂, Cl⁻

(I)

posto de adição incolor com o sulfito de hidrogênio. O bromo livre converte a fucsina assim descorada em um corante bromado azul ou violeta. Nem o cloro livre nem o iodo livre afetam o composto sulfito de hidrogênio-fucsina incolor; por isso, a reação pode ser empregada para a detecção de brometos na presença de cloretos e iodetos.

Coloque 1 gota da solução de teste (ou alguns miligramas de amostra sólida) no tubo do aparelho mostrado na Fig. II.57, adicione 2-4 gotas de solução de ácido crômico a 25% e feche o aparelho com o "cabeçote" que contém 1-2 gotas de solução reagente no capilar. Aqueça o aparelho suavemente (não deixe ferver). Em um curto período de tempo, o líquido no capilar adquire uma cor violeta.

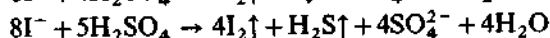
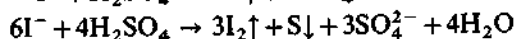
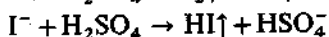
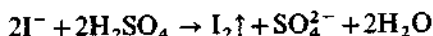
Sensibilidade: 3 μg de Br^-. *Concentração limite:* 1 em 15 000.

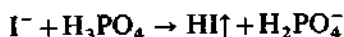
O reagente consiste em uma solução de fucsina a 0,1%, descorada por dissulfito de sódio.

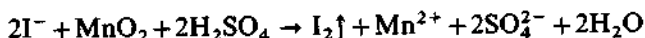
IV.16 IODETOS, I^-. *Solubilidade.* As solubilidades dos iodetos são semelhantes às dos cloretos e brometos. Os iodetos de prata, mercúrio (I), mercúrio (II), cobre (I) e chumbo são os sais menos solúveis. Essas reações podem ser estudadas com um solução 0,1M de iodeto de potássio, KI.

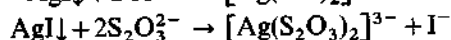
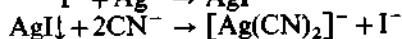
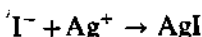
1. *Ácido sulfúrico concentrado:* com o iodeto sólido, o iodo é liberado; aquecendo, desprendem-se vapores de cor violeta que tornam azul o papel de goma de amido. Forma-se iodeto de hidrogênio — que pode ser observado, soprando a boca do tubo, quando se produzem fumaças brancas — mas a maior parte reduz o ácido sulfúrico a dióxido de enxofre, sulfeto de

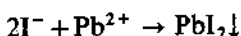
hidrogênio e enxofre, cujas proporções relativas dependem das concentrações dos reagentes.

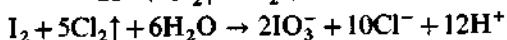
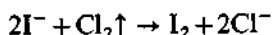
$$2I^- + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2\uparrow + SO_4^{2-} + 2H_2O$$
$$I^- + H_2SO_4 \rightarrow HI\uparrow + HSO_4^-$$
$$6I^- + 4H_2SO_4 \rightarrow 3I_2\uparrow + S\downarrow + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$
$$8I^- + 5H_2SO_4 \rightarrow 4I_2\uparrow + H_2S\uparrow + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$$

O iodeto de hidrogênio puro forma-se, aquecendo com ácido fosfórico concentrado:

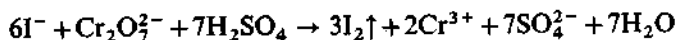
$$I^- + H_3PO_4 \rightarrow HI\uparrow + H_2PO_4^-$$

Se o dióxido de manganês for adicionado à mistura, somente o iodo será formado e o ácido sulfúrico não será reduzido:

$$2I^- + MnO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2\uparrow + Mn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado amarelo, floculento, de iodeto de prata, AgI, facilmente solúvel em soluções de cianeto de potássio e tiossulfato de sódio, ligeiramente solúvel em solução de amônia concentrada e insolúvel em ácido nítrico diluído:

$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI$$
$$AgI\downarrow + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + I^-$$
$$AgI\downarrow + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^-$$

3. *Solução de acetato de chumbo:* precipitado amarelo de iodeto de chumbo, PbI_2, solúvel em muita água quente, formando uma solução incolor e produzindo lâminas douradas ("lantejoulas"), após resfriamento:

$$2I^- + Pb^{2+} \rightarrow PbI_2\downarrow$$

4. *Água de cloro:*[1] adicionando este reagente gota a gota à solução de um iodeto, libera-se iodo, que colore de marrom a solução; agitando com 1-2 ml de dissulfeto de carbono, clorofórmio ou tetracloreto de carbono (veja Seção **I.45**), ele se dissolve, formando uma solução violeta, que se separa debaixo da camada aquosa. O iodo livre também pode ser identificado pela cor azul característica que forma com a solução de goma de amido. Se um excesso de água de cloro for adicionado, o iodo se oxida a ácido iódico incolor:

$$2I^- + Cl_2\uparrow \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$
$$I_2 + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$$

5. *Dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado:* somente o iodo é liberado e nenhum cromato está presente no destilado (veja cloretos, Seção **IV.14**, reação 5) (distinguir do cloreto):

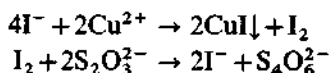
$$6I^- + Cr_2O_7^{2-} + 7H_2SO_4 \rightarrow 3I_2\uparrow + 2Cr^{3+} + 7SO_4^{2-} + 7H_2O$$

6. *Solução de nitrito de sódio:* o iodo é liberado, adicionando este reagente a uma solução de iodeto acidificado com ácido sulfúrico ou acético diluídos

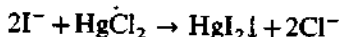
1. Na prática, é mais conveniente empregar solução de hipoclorito de sódio diluído, acidulada com ácido clorídrico diluído.

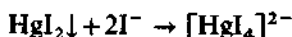
(distinguir do brometo e cloreto). O iodo pode ser identificado por colorir de azul a goma de amido, ou de violeta o tetracloreto de carbono:

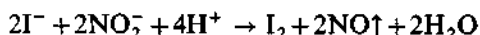
$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

7. *Solução de sulfato de cobre:* precipitado marrom, consistindo em uma mistura de iodeto de cobre (I), CuI, e iodo. O iodo pode ser eliminado pela adição de solução de tiossulfato de sódio ou ácido sulfuroso, obtendo-se um precipitado quase branco de iodeto de cobre (I):

$$4I^- + 2Cu^{2+} \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

8. *Solução de cloreto de mercúrio (II):* precipitado escarlate de iodeto de mercúrio (II):

$$2I^- + HgCl_2 \rightarrow HgI_2\downarrow + 2Cl^-$$

(note que o cloreto de mercúrio (II) se encontra praticamente não dissociado na solução). O precipitado dissolve-se em excesso de iodeto de potássio, formando o complexo tetraiodomercurato (II):

$$HgI_2\downarrow + 2I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

9. *Ensaio de goma de amido:* os iodetos são facilmente oxidados, em solução ácida, a iodo livre por diversos agentes oxidantes: o iodo livre pode, então, ser identificado por produzir uma coloração azul intensa com a solução de goma de amido. O melhor agente oxidante para empregar na reação do ensaio de toque é uma solução de nitrito de potássio acidificada (cf. reação 6):

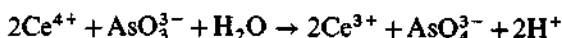
$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Os cianetos interferem, devido à formação de iodeto de cianogênio; por isso, devem ser eliminados antes de efetuar o ensaio, aquecendo com solução de hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio) ou acidificando e aquecendo:

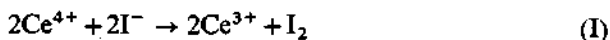
$$I_2 + CN^- \rightarrow ICN\uparrow + I^-$$

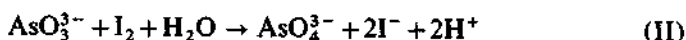
Misture 1 gota da solução de teste ácida em uma placa de toque com 1 gota do reagente e adicione 1 gota de solução de nitrito de potássio a 50%. Obtém-se uma coloração azul.

Sensibilidade: 2,5 μg de I_2. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

10. *Redução catalítica dos sais de cério (IV):* a redução dos sais de cério (IV) em soluções ácidas por arsenitos ocorre lentamente:

$$2Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2H^+$$

Os iodetos aceleram essa transformação, possivelmente devido ao iodo liberado de modo instantâneo na reação (I)

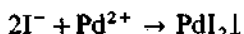
$$2Ce^{4+} + 2I^- \rightarrow 2Ce^{3+} + I_2 \qquad (I)$$

reagindo de acordo com (II)

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \qquad (II)$$

e o íon iodeto reagindo outra vez como em (I). O final da redução é indicado pelo desaparecimento da cor amarela da solução de cério (IV). Os sais de ósmio e rutênio têm um efeito catalítico semelhante. Quantidades moderadas de cloretos, brometos, sulfatos e nitratos não têm influência, mas os cianetos e também os sais de mercúrio (II), prata e manganês interferem.

Coloque 1 gota da solução de teste juntamente com 1 gota de cada uma das soluções neutras ou ligeiramente ácidas de arsenito de sódio 0,1M e de sulfato de cério (IV) 0,1M em uma placa de toque. A cor amarela desaparece rapidamente.

Sensibilidade: 0,03 μg de I^-. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

11. Ensaio de cloreto de paládio (II): soluções de iodetos reagem com a solução de cloreto de paládio (II), produzindo um precipitado marrom avermelhado de iodeto de paládio (II), PdI_2, insolúvel em ácidos minerais:

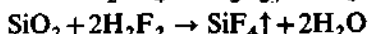
$$2I^- + Pd^{2+} \rightarrow PdI_2\downarrow$$

Misture 1 gota da solução de teste com 1 gota de uma solução aquosa de cloreto de paládio a 1% sobre um papel de reação à gota. Forma-se um precipitado preto-castanho.

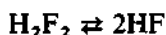
Sensibilidade: 1 μg de I^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

IV.17 FLUORETOS, F^-. *Solubilidade.* Os fluoretos de metais alcalinos comuns e de prata, mercúrio, alumínio e níquel são facilmente solúveis em água, os de chumbo, cobre, ferro (III), bário e lítio são ligeiramente solúveis, e os demais alcalino-terrosos são insolúveis em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de fluoreto de sódio, NaF.

1. Ácido sulfúrico concentrado: aquecendo com o fluoreto sólido, desprende-se fluoreto de hidrogênio, H_2F_2, um gás incolor e corrosivo; o gás forma fumaça em ar úmido e o tubo de ensaio adquire uma aparência oleosa como resultado da ação corrosiva do vapor sobre a sílica do vidro, que libera o tetrafluoreto de silício gasoso, SiF_4. Mantendo um bastão de vidro umedecido no vapor, deposita-se ácido silícico gelatinoso no bastão; este é um produto da decomposição do tetrafluoreto de silício.

$$2F^- + H_2SO_4 \rightarrow H_2F_2\uparrow + SO_4^{2-}$$
$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$
$$3SiF_4\uparrow + 3H_2O \rightarrow 2[SiF_6]^{2-} + H_2SiO_3\downarrow + 4H^+$$

Note que a uma temperatura ambiente, o fluoreto de hidrogênio gasoso é quase completamente dimerizado. Portanto, sua fórmula é dada como H_2F_2. A temperaturas elevadas (90°C), ele se dissocia completamente em monômero de fluoreto de hidrogênio:

$$H_2F_2 \rightleftarrows 2HF$$

Obtém-se o mesmo resultado mais facilmente, misturando o fluoreto sólido com um volume igual de sílica, fazendo uma pasta com ácido sulfúrico concentrado e aquecendo suavemente; desprende-se, prontamente, tetrafluoreto de silício.

A técnica do ensaio de toque da reação utiliza a transformação dos ácidos silícico e fluorsilícico por meio de molibdato de amônio em ácido

silicomolíbdico, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. Este último, diferente do ácido molíbdico livre, oxida a benzidina, em solução de ácido acético, a um corante azul, produzindo simultaneamente o "azul-de-molibdênio". (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

Misture a amostra sólida com um pouco de sílica pura pulverizada no tubo do aparelho mostrado na Fig. II.53 e umedeça a sílica com 1-2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Coloque 1 gota de água no bulbo de vidro da rolha, introduza-a no tubo e aqueça o aparelho suavemente por cerca de 1 minuto. Remova a fonte de calor e deixe em repouso por 5 minutos. Passe a gota de água para um microcadinho, adicione 1-2 gotas de reagente molibdato de amônio e aqueça a mistura até o início do borbulhamento. Deixe esfriar, coloque 1 gota de solução de benzidina a 0,05% em ácido acético 2M e algumas gotas de solução saturada de acetato de sódio. Obtém-se uma cor azul.

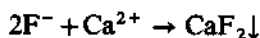
Sensibilidade: 1 μg de F.

2. *Ensaio de corrosão:* um vidro de relógio limpo é revestido com parafina do lado convexo e parte do vidro é exposta, fazendo um desenho com a unha ou um arame. Coloque uma mistura de cerca de 0,3 g de fluoreto e 1 ml de ácido sulfúrico concentrado em um pequeno cadinho de chumbo ou platina, cobrindo-o imediatamente com o vidro de relógio com o lado convexo para baixo. Derrame um pouco de água no lado de cima (côncavo) do vidro de relógio, para impedir a fusão da parafina. Aqueça o cadinho suavemente (de preferência em banho-maria). Após 5-10 minutos, o fluoreto de hidrogênio corroerá o vidro. Isto é facilmente observado após remover a cera de parafina com água quente ou mantendo o vidro sobre uma chama e então soprando sobre sua superfície.

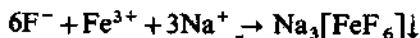
O ensaio também pode ser conduzido em uma pequena cápsula de chumbo, provida de uma tampa com fecho bem ajustado, feito de uma lâmina de chumbo. Fure um pequeno orifício de 3 mm de diâmetro na tampa. Coloque cerca de 0,1 g de fluoreto e algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado na cápsula limpa e um pequeno pedaço de vidro (por exemplo, uma lâmina de microscópio) sobre o orifício da tampa. Aqueça muito suavemente (melhor em banho-maria), e então aparecerá um ponto corroído no vidro que se encontra sobre o orifício coberto.

Os cloratos, silicatos e boratos interferem e devem, portanto, estar ausentes.

3. *Solução de nitrato de prata:* nenhum precipitado, pois o fluoreto de prata é solúvel em água.

4. *Solução de cloreto de cálcio:* precipitado branco, viscoso, de fluoreto de cálcio, CaF_2, escassamente solúvel em ácido acético, porém ligeiramente mais solúvel em ácido clorídrico diluído:

$$2F^- + Ca^{2+} \rightarrow CaF_2\downarrow$$

5. *Solução de cloreto de ferro (III):* precipitado branco, cristalino, de hexafluorferrato (III) de sódio, proveniente de soluções concentradas de fluoreto, escassamente solúvel em água. O precipitado não dá reações de ferro (por exemplo, com tiocianato de amônio), exceto por acidificação:

$$6F^- + Fe^{3+} + 3Na^+ \rightarrow Na_3[FeF_6]\downarrow$$

6. Ensaio de laca de zircônio-alizarina: as soluções de sais de zircônio em ácido clorídrico têm cor violeta-vermelho pela ação da alizarina-S ou alizarina (veja alumínio, Seção **III.23**, reações 8 e 9, e zircônio, Seção **VII.18**, reação 8); adicionando uma solução de um fluoreto, a cor de tais soluções muda imediatamente para amarelo-pálida (do ácido alizarinossulfônico ou alizarina), devido à formação do íon incolor hexafluorzirconato (IV), $[ZrF_6]^{-2}$. O ensaio pode ser efetuado sobre uma placa de toque.

Misture numa placa de toque 2 gotas de cada uma (volumes iguais) das soluções aquosas de alizarina-S (alizarinossulfonato de sódio a 0,1%) e cloreto de zirconila (0,1 g de cloreto de zirconila sólido dissolvido em 20 ml de ácido clorídrico concentrado e dilua para 100 ml com água): adicionando 1-2 gotas de solução de fluoreto, a laca de zircônio descora, dando uma solução amarelo-clara.

Alternativamente, misture 2 gotas de cada uma das soluções de alizarina-S e cloreto de zirconila em um tubo de ensaio semimicro, adicione 1 gota de ácido clorídrico diluído ou de ácido acético 1:1 (v/v) [1] e 2 gotas da solução de teste. A cor rosa passará para amarela.

O método mais sensível para efetuar o ensaio de toque é o seguinte: impregne um papel de filtro quantitativo ou papel de reação à gota com o reagente alizarina-S—zircônio, seque-o e umedeça-o com 1 gota de ácido acético 1:1 (v/v). Coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre a mancha vermelha úmida; esta se tornará amarela.

Sensibilidade: 1 μg de F^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

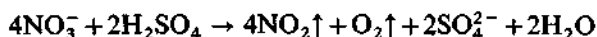
Grandes quantidades de sulfatos, tiossulfatos, nitritos, arseniatos, fosfatos e oxalatos interferem no teste.

O papel de alizarina-S–zircônio é preparado como se segue: mergulhe o papel de filtro quantitativo (ou papel de reação à gota) em uma solução de nitrato de zircônio a 10% em ácido clorídrico 2M, seque e coloque em uma solução aquosa de alizarina-S a 2%. Lave o papel, que está colorido de vermelho-violeta devido à laca de zircônio, até se tornar incolor e então seque ao ar.

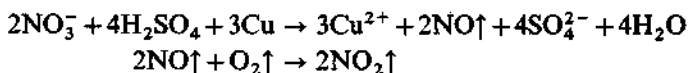
IV.18 NITRATOS, NO_3^-. *Solubilidade.* Todos os nitratos são solúveis em água. Os nitratos de mercúrio e bismuto produzem sais básicos, tratando-os com água; estes são solúveis em ácido nítrico diluído.

Para o estudo dessas reações, use uma solução 0,1M de nitrato de potássio, KNO_3.

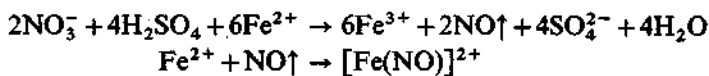
1. Ácido sulfúrico concentrado: aquecendo o nitrato sólido com o reagente, formam-se vapores de cor marrom avermelhada de dióxido de nitrogênio, acompanhado de vapores ácidos penetrantes de ácido nítrico, que formam fumaça no ar. O ácido sulfúrico diluído não tem ação (diferença do nitrito):

$$4NO_3^- + 2H_2SO_4 \rightarrow 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

2. Ácido sulfúrico concentrado e aparas brilhantes de cobre: aquecendo estes com o nitrato sólido, liberam-se vapores de cor marrom avermelhada de dióxido de nitrogênio, e a solução adquire uma cor azul devido à formação de íons cobre (II). Uma solução do nitrato também pode ser empregada. O ácido sulfúrico deve ser, então, adicionado muito cuidadosamente:

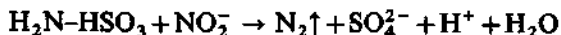
1. v/v = volume/volume. (N. do T.)

$$2NO_3^- + 4H_2SO_4 + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$$
$$2NO\uparrow + O_2\uparrow \rightarrow 2NO_2\uparrow$$

3. Solução de sulfato de ferro (II) e ácido sulfúrico concentrado (ensaio do anel marrom): este ensaio é efetuado de dois modos: a) Adicione 3 ml de solução saturada de sulfato de ferro (II) recém-preparada a 2 ml de solução de nitrato e derrame lentamente 3-5 ml de ácido sulfúrico concentrado nas paredes do tubo de ensaio, de modo que o ácido forme uma camada debaixo da mistura. Forma-se um anel marrom na interface dos dois líquidos. b) Adicione lentamente 4 ml de ácido sulfúrico concentrado a 2 ml de solução de nitrato, misture os líquidos completamente e esfrie a mistura numa corrente de água fria. Derrame lentamente uma solução saturada de sulfato de ferro (II) nas paredes do tubo de ensaio, de modo que forme uma camada sobre a superfície do líquido. Um anel marrom se formará na zona de contato dos dois líquidos.

O anel marrom é devido à formação do $[Fe(NO)]^{2+}$. Agitando e aquecendo a mistura, a cor marrom desaparece, desprende-se óxido nítrico e permanece uma solução amarela de íons ferro (III). O ensaio não é confiável na presença de brometos, iodetos, nitritos, cromatos e cloratos (veja Seção **IV.45**, reações 3 e 4):

$$2NO_3^- + 4H_2SO_4 + 6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2NO\uparrow + 4SO_4^{2-} + 4H_2O$$
$$Fe^{2+} + NO\uparrow \rightarrow [Fe(NO)]^{2+}$$

Os brometos e iodetos interferem, porque liberam o halogênio: o ensaio não é confiável na presença de íons cromatos, sulfitos, tiossulfatos, iodatos, cianetos, tiocianatos e hexacianoferratos (II) e (III). Todos esses aníons podem ser removidos, adicionando um excesso de Ag_2SO_4 isento de nitrato a uma solução aquosa (ou extrato de carbonato de sódio), agitando vigorosamente durante 3-4 minutos e filtrando os sais de prata insolúveis etc.

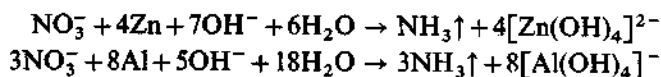
Os nitritos dão reações semelhantes às dos nitratos. São eliminados, adicionando um pouco de ácido sulfâmico (compare Seção **IV.7**, reação 10). A seguinte reação ocorre a frio:

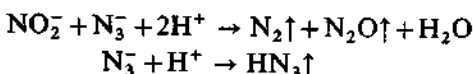
$$H_2N{-}HSO_3 + NO_2^- \rightarrow N_2\uparrow + SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$$

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque um cristal de sulfato de ferro (II), do tamanho de uma cabeça de alfinete, em uma placa de toque. Adicione 1 gota da solução de teste e deixe 1 gota de ácido sulfúrico concentrado escorrer ao lado da outra gota. Forma-se um anel marrom ao redor do cristal de sulfato de ferro (II).

Sensibilidade: 2,5 μg de NO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 25 000.

4. Redução de nitratos em meio alcalino: fervendo uma solução de um nitrato com pó de zinco ou aquecendo suavemente com alumínio em pó e solução de hidróxido de sódio, desprende-se amônia, que é detectada por seu odor, por sua ação sobre o papel de tornassol vermelho e sobre o papel de nitrato de mercúrio (I), ou pelo ensaio do ácido tânico – nitrato de prata (Seção **III.38**, reação 7). Resultados excelentes são obtidos, empregando a liga de Devarda (45% de Al, 5% de Zn e 50% de Cu). Os íons amônio devem, naturalmente, ser removidos, fervendo a solução com solução de

hidróxido de sódio (e, de preferência, evaporando até quase a secura) antes da adição do metal:

$$NO_3^- + 4Zn + 7OH^- + 6H_2O \rightarrow NH_3\uparrow + 4[Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 18H_2O \rightarrow 3NH_3\uparrow + 8[Al(OH)_4]^-$$

Os nitritos dão uma reação análoga e podem ser removidos muito simplesmente com auxílio do ácido sulfâmico (veja reação 3). Outro procedimento, porém mais dispendioso, envolve a adição de azida de sódio à solução ácida; a solução é deixada em repouso por um curto período de tempo e então fervida para completar a reação e expelir facilmente a azida de hidrogênio volátil:

$$NO_2^- + N_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$$
$$N_3^- + H^+ \rightarrow HN_3\uparrow$$

Outros compostos de nitrogênio, que desprendem amônia sob as condições acima, são os íons cianeto, tiocianato, hexacianoferratos (II) e (III). Estes podem ser eliminados, tratando as soluções aquosas (ou extrato de carbonato de sódio) com excesso de sulfato de prata, livre de nitrato (cf. Seção **IV.45**, 3), aquecendo a mistura a cerca de 60°C, agitando vigorosamente durante 3-4 minutos e filtrando os sais de prata dos aníons interferentes e o excesso de precipitante. O excesso de íons prata é removido do filtrado, adicionando um excesso de solução de hidróxido de sódio e filtrando o óxido de prata precipitado. O filtrado é concentrado e testado com zinco, alumínio ou liga de Devarda.

Deve-se prestar atenção para o fato de que os arsenitos são reduzidos, em soluções alcalinas, por alumínio, liga de Devarda etc., a arsina, que escurece o papel de nitrato de mercúrio (I) e também dá um teste positivo para ácido tânico—nitrato de prata. Por isso, nem o ensaio de nitrato de mercúrio (I) nem o do ácido tânico—nitrato de prata para amônia são aplicáveis na presença de arsenitos.

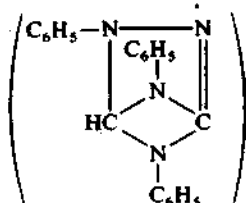
A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste no tubo da Fig. II.56, adicione 1-2 gotas de solução de hidróxido de sódio a 20% e alguns miligramas da liga de Devarda. Coloque um vidro de relógio com 1 gota do reagente cloreto de *p*-nitrobenzeno-diazônio (para preparação, veja amônio, Seção **III.38**, reação 8) com o lado inferior sobre o funil. Aqueça o aparelho suavemente por um curto período de tempo. Adicione um pequeno fragmento de óxido de cálcio à gota do reagente: forma-se um anel vermelho, dentro de 10-15 segundos.

Sensibilidade: 10 μg de NO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 5 000.

5. *Reagente difenilamina* ($C_6H_5.NH.C_6H_5$): derrame a solução de nitrato cuidadosamente nas paredes do tubo de ensaio, de modo a formar uma camada sobre a superfície da solução do reagente; forma-se um anel azul na zona de contato dos dois líquidos. O ensaio é muito sensível, mas infelizmente também é obtido com um grande número de agentes oxidantes, tais como nitritos, cloratos, bromatos, iodatos, permanganatos, cromatos, vanadatos, molibdatos e sais de ferro (III).

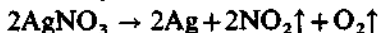
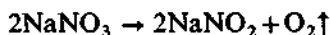
O reagente é preparado dissolvendo 0,5 g de difenilamina em 85 ml de ácido sulfúrico diluído para 100 ml de água.

6. Reagente nitron (difenil-endo-anilo-dihidrotriazol, $C_{20}H_{16}N_4$):

```
  C6H5—N————N
       | C6H5 ||
       |  |   ||
       |  N   ||
       | / \  ||
      HC     C
        \   /
          N
          |
         C6H5
```

precipitado branco, cristalino, de nitrato de nitron $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$ com soluções de nitrato. Os brometos, iodetos, nitritos, cromatos, cloratos, percloratos, tiocianatos, oxalatos e picratos também produzem compostos insolúveis e por isso a reação não é bastante específica.

O reagente é preparado dissolvendo 5 g de nitron em 100 ml de ácido acético 2M.

7. Ação do calor: o resultado varia de acordo com o metal. Os nitratos de sódio e potássio desprendem oxigênio (ensaio de reavivamento da combustão) e deixam o nitrito sólido (vapores de cor marrom com ácido diluído); o nitrato de amônio produz óxido nitroso e vapor; os nitratos dos metais nobres deixam um resíduo do metal, e desprende-se uma mistura de dióxido de nitrogênio e oxigênio; os nitratos de outros metais, tais como de chumbo e cobre, desprendem oxigênio e dióxido de nitrogênio, e deixam um resíduo do óxido:

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$
$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + 2H_2O$$
$$2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$
$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

8. Ensaio de redução a nitrito: os nitratos são reduzidos a nitritos por zinco metálico em solução de ácido acético; os nitritos podem ser facilmente detectados por meio do reagente α-naftilamina—ácido sulfanílico (veja nitritos, Seção **IV.7**, reação 11). Os nitritos, logicamente, interferem, e são, de preferência, eliminados com ácido sulfâmico (veja reação 3).

Misture em uma placa de toque 1 gota da solução de teste neutra ou acidulada com ácido acético, 1 gota do reagente ácido sulfanílico e 1 gota do reagente α-naftilamina, e adicione alguns miligramas de pó de zinco. Surge uma cor vermelha.

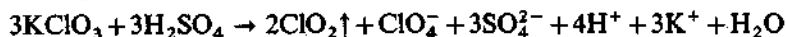
Sensibilidade: 0,05 μg de NO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

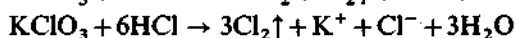
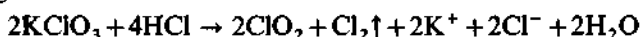
IV.19 CLORATOS, ClO_3^-. *Solubilidade.* Todos os cloratos são solúveis em água; o clorato de potássio é um dos menos solúveis (66 g ℓ^{-1} a 18°C) e o clorato de lítio é um dos mais solúveis (3 150 g ℓ^{-1} a 18°C).

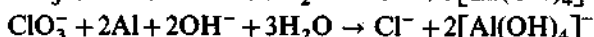
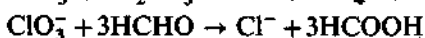
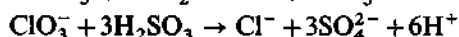
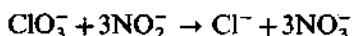
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de clorato de potássio.

1. Ácido sulfúrico concentrado (PERIGO): todos os cloratos são decompostos com formação do gás dióxido de cloro amarelo esverdeado, ClO_2, que se dissolve em ácido sulfúrico, dando uma solução amarelo-laranja. Aquecendo suavemente (PERIGO), ocorre um estalido explosivo, que pode

evoluir para uma violenta explosão. Para efetuar este teste, um ou dois cristais de clorato de potássio (pesando não mais que 0,1 g) são tratados com 1 ml de ácido sulfúrico concentrado a frio; o dióxido de cloro explosivo amarelo pode ser observado ao agitar a solução. O tubo de ensaio não deve ser aquecido e sua boca deve ficar afastada do estudante:

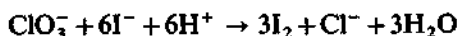
$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_2\uparrow + ClO_4^- + 3SO_4^{2-} + 4H^+ + 3K^+ + H_2O$$

2. *Ácido clorídrico concentrado:* todos os cloratos são decompostos por este ácido, desprendendo-se cloro, juntamente com quantidades variáveis de dióxido de cloro explosivo; o dióxido de cloro confere uma cor amarela ao ácido. A mistura dos gases é, às vezes, conhecida como "eucloro". A experiência deve ser conduzida em uma escala muito pequena, empregando-se não mais que 0,1 g de clorato de potássio. É provável que as duas reações seguintes ocorram simultaneamente:

$$2KClO_3 + 4HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2\uparrow + 2K^+ + 2Cl^- + 2H_2O$$
$$KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3Cl_2\uparrow + K^+ + Cl^- + 3H_2O$$

3. *Solução de nitrito de sódio:* aquecendo este reagente com uma solução de clorato, esta é reduzida a cloreto, que pode ser identificado, adicionando solução de nitrato de prata, após a acidificação com ácido nítrico diluído. O nitrito deve, certamente, estar livre de cloreto. Uma solução de ácido sulfuroso ou formaldeído (10%; 1 parte de formaldeído para 3 partes de água) atua de modo semelhante. Excelente resultado é obtido com zinco, alumínio ou liga de Devarda e solução de hidróxido de sódio (veja nitratos, Seção **IV.18**, reação 4); a solução é acidulada com ácido nítrico diluído, após ferver [1] por vários minutos e adicionando solução de nitrato de prata:

$$ClO_3^- + 3NO_2^- \rightarrow Cl^- + 3NO_3^-$$
$$ClO_3^- + 3H_2SO_3 \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$
$$ClO_3^- + 3HCHO \rightarrow Cl^- + 3HCOOH$$
$$ClO_3^- + 3Zn + 6OH^- + 3H_2O \rightarrow Cl^- + 3[Zn(OH)_4]^{4-}$$
$$ClO_3^- + 2Al + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow Cl^- + 2[Al(OH)_4]^-$$

4. *Solução de nitrato de prata:* nenhum precipitado em solução neutra ou na presença de ácido nítrico diluído. Por adição de um pouco de nitrito de sódio puro (livre de cloreto) à solução de ácido nítrico diluído, obtém-se um precipitado branco de cloreto de prata, devido à redução do clorato a cloreto (veja reação 3, acima).

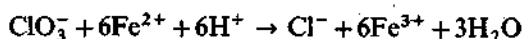
Nenhum precipitado é obtido com solução de cloreto de bário.

5. *Solução de iodeto de potássio:* na presença de um ácido mineral, libera-se iodo. Se o ácido acético for empregado, nenhum iodo é separado, mesmo após um longo tempo em repouso (distinguir do iodato):

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

6. *Solução de sulfato de ferro (II):* redução a cloreto, fervendo na presença de ácido mineral (distinguir do perclorato):

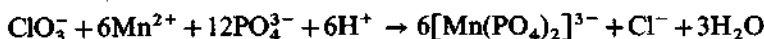
---

1. É melhor filtrar o excesso de metal, antes de adicionar a solução de nitrato de prata.

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$$

7. Ensaio do índigo: adicione uma solução diluída de índigo em ácido sulfúrico concentrado a uma solução de clorato, até que a última adquira uma cor azul-pálida. Adicione, então, gota a gota, ácido sulfuroso diluído ou solução de sulfito de sódio; a cor azul desaparece. O clorato é reduzido pelo ácido sulfuroso a cloro ou hipoclorito, e este último descora o índigo.

8. Ensaio de sulfato de anilina, $(C_6H_5.NH_2)_2H_2SO_4$: misture uma pequena quantidade de clorato sólido, cerca de 0,05 g (PERIGO), com 1 ml de ácido sulfúrico concentrado e adicione 2-3 ml de solução aquosa de sulfato de anilina; obtém-se uma intensa cor azul (distinção do nitrato).

9. Ensaio de ácido fosfórico—sulfato de manganês (II): o sulfato de manganês (II) em solução de ácido fosfórico concentrado reage com os cloratos, formando o íon difosfatomanganato (III), de cor violeta:

$$ClO_3^- + 6Mn^{2+} + 12PO_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow 6[Mn(PO_4)_2]^{3-} + Cl^- + 3H_2O$$

Os persulfatos, nitritos, bromatos, iodatos e também os periodatos reagem de forma semelhante. Os primeiros podem ser decompostos pela evaporação da solução de ácido sulfúrico com um pouco de nitrato de prata como catalisador.

Coloque 1 gota da solução de teste em um microcadinho e adicione 1 gota do reagente. Aqueça rapidamente sobre um microqueimador e deixe esfriar. Aparece uma coloração violeta. As colorações muito pálidas podem ser intensificadas adicionando 1 gota de solução alcoólica de difenilcarbazida a 1%, obtendo-se uma intensa cor violeta, devido a um produto de oxidação da difenilcarbazida.

Sensibilidade: 0,05 µg de ClO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

O reagente é preparado misturando volumes iguais de solução saturada de sulfato de manganês (II) e ácido fosfórico concentrado.

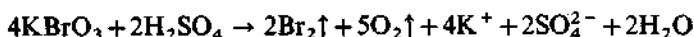
10. Ação do calor: todos os cloratos são decompostos pelo calor em cloretos e oxigênio. Geralmente, forma-se perclorato como um produto intermediário. O cloreto é identificado no resíduo, extraindo-o com água e adicionando ácido nítrico diluído e solução de nitrato de prata. Um clorato insolúvel deve ser misturado com carbonato de sódio antes da calcinação:

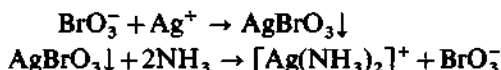
$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$$
$$2KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl + O_2\uparrow$$

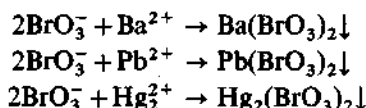
IV.20 BROMATOS, BrO_3^-. *Solubilidade.* Os bromatos de prata, bário e chumbo são ligeiramente solúveis em água, sendo suas solubilidades 2,0 g ℓ⁻¹, 7,0 g ℓ⁻¹ e 13,5 g ℓ⁻¹ a 20°C, respectivamente; o bromato de mercúrio (I) também é escassamente solúvel. A maioria dos outros bromatos metálicos é facilmente solúvel em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de bromato de potássio.

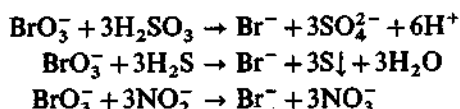
1. Ácido sulfúrico concentrado: adicione 2 ml de ácido a 0,5 g de bromato sólido; a frio, desprendem-se bromo e oxigênio:

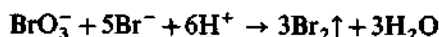
$$4KBrO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Br_2\uparrow + 5O_2\uparrow + 4K^+ + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

2. *Solução de nitrato de prata:* com soluções concentradas de um bromato, produz-se um precipitado branco, cristalino, de bromato de prata, $AgBrO_3$. O precipitado é solúvel em água quente, facilmente solúvel em solução de amônia diluída, formando um sal complexo, e escassamente solúvel em ácido nítrico diluído:

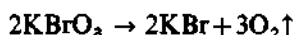
$$BrO_3^- + Ag^+ \rightarrow AgBrO_3\downarrow$$
$$AgBrO_3\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + BrO_3^-$$

Os precipitados dos bromatos correspondentes também são produzidos por adição de soluções de cloreto de bário, acetato de chumbo ou nitrato de mercúrio (I) a uma solução concentrada de um bromato:

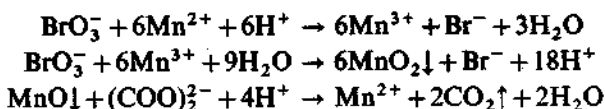
$$2BrO_3^- + Ba^{2+} \rightarrow Ba(BrO_3)_2\downarrow$$
$$2BrO_3^- + Pb^{2+} \rightarrow Pb(BrO_3)_2\downarrow$$
$$2BrO_3^- + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2(BrO_3)_2\downarrow$$

Se a solução de bromato de prata em solução de amônia diluída for tratada gota a gota com solução de ácido sulfuroso, separa-se o brometo de prata; este se dissolve em solução de amônia concentrada (diferença do iodato).

3. *Dióxido de enxofre:* se o gás for borbulhado em uma solução de bromato, este é reduzido a brometo (veja brometos, Seção **IV.15**). Um resultado semelhante é obtido com sulfeto de hidrogênio e com solução de nitrito de sódio (veja cloratos, Seção **IV.19**, reação 3).

$$BrO_3^- + 3H_2SO_3 \rightarrow Br^- + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$
$$BrO_3^- + 3H_2S \rightarrow Br^- + 3S\downarrow + 3H_2O$$
$$BrO_3^- + 3NO_2^- \rightarrow Br^- + 3NO_3^-$$

4. *Ácido bromídrico:* misture soluções de bromato de potássio e brometo de potássio e acidifique com ácido sulfúrico diluído. O bromo é liberado como resultado da interação entre o ácido brômico e o ácido bromídrico. O bromo pode ser extraído, adicionando um pouco de clorofórmio ou tetracloreto de carbono.

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2\uparrow + 3H_2O$$

5. *Ação do calor:* aquecendo bromato de potássio, desprende-se oxigênio, mas o brometo permanece. Os bromatos de sódio e cálcio comportam-se do mesmo modo, mas os bromatos de cobalto, zinco e de outros metais semelhantes desprendem oxigênio e bromo e deixam um óxido.

$$2KBrO_3 \rightarrow 2KBr + 3O_2\uparrow$$

6. *Ensaio de sulfato de manganês (II):* tratando uma solução de um bromato com um pouco de uma mistura 1:1 de solução saturada de sulfato de manganês (II) e ácido sulfúrico M, observa-se uma coloração vermelha transitória pela presença dos íons manganês (III). Concentrando a solução rapidamente, separa-se o dióxido de manganês hidratado marrom. Este é insolúvel em ácido sulfúrico diluído, mas se dissolve em uma mistura de ácido sulfúrico e oxálico diluídos (diferença dos cloratos e iodatos, que não dão coloração e nem produzem precipitado marrom).

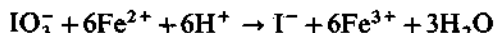
$$BrO_3^- + 6Mn^{2+} + 6H^+ \rightarrow 6Mn^{3+} + Br^- + 3H_2O$$
$$BrO_3^- + 6Mn^{3+} + 9H_2O \rightarrow 6MnO_2\downarrow + Br^- + 18H^+$$
$$MnO\downarrow + (COO)_2^{2-} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

Na técnica do ensaio de toque, a reação é combinada com um teste sensível para manganês (oxidação da benzidina pelo dióxido de manganês a "azul-de-benzidina"). (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.) Coloque 1 gota da solução de teste em um tubo de centrífuga semimicro, adicione 1-2 gotas de solução 0,25M de sulfato de manganês (II) acidulado com ácido sulfúrico diluído e aqueça por 2-3 minutos em banho-maria fervendo. Esfrie, adicione algumas gotas do reagente benzidina e alguns pequenos cristais de acetato de sódio. Resulta uma coloração azul.

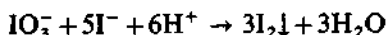
Sensibilidade: 30 µg de BrO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 2 500.

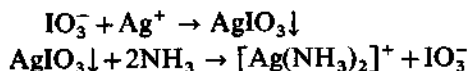
IV.21 IODATOS, IO_3^-. *Solubilidade.* Os iodatos dos metais alcalinos são solúveis em água; os iodatos de outros metais são escassamente solúveis e, em geral, menos solúveis que os cloratos e bromatos correspondentes. Algumas solubilidades em g ℓ^{-1} a 20°C são: iodato de chumbo 0,03 (25°C), iodato de prata 0,06, iodato de bário 0,22, iodato de cálcio 3,7, iodato de potássio 81,3 e iodato de sódio 90,0. O ácido iódico é um sólido cristalino e tem uma solubilidade de 2 330 g ℓ^{-1} a 20°C.

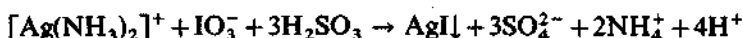
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de iodato de potássio, KIO_3.

1. Ácido sulfúrico concentrado: nenhuma ação na ausência de agentes redutores; facilmente transformado em iodeto na presença de sulfato de ferro (II):

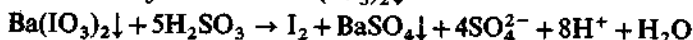
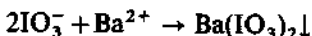
$$IO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow I^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O$$

Se houver iodato em excesso, formar-se-á iodo, devido à interação entre iodato e iodeto (cf. reação 6):

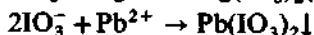
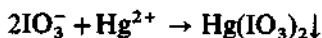
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2\downarrow + 3H_2O$$

2. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, floculento, de iodato de prata, facilmente solúvel em solução de amônia diluída, mas escassamente solúvel em ácido nítrico diluído:

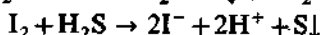
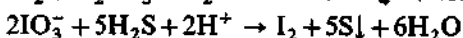
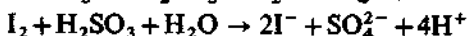
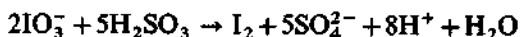
$$IO_3^- + Ag^+ \rightarrow AgIO_3\downarrow$$
$$AgIO_3\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + IO_3^-$$

Se a solução amoniacal do precipitado é tratada com solução de ácido sulfuroso, gota a gota, precipita iodeto de prata; o último não é dissolvido por solução de amônia concentrada (diferença do bromato):

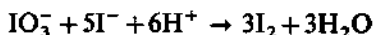
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + IO_3^- + 3H_2SO_3 \rightarrow AgI\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2NH_4^+ + 4H^+$$

3. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de iodato de bário (diferença do clorato), escassamente solúvel em água quente e ácido nítrico diluído, mas insolúvel em álcool (diferença do iodeto). Se o precipitado de iodato de bário for bem lavado e tratado com um pouco de solução

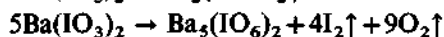
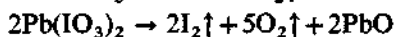
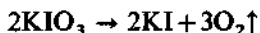
de ácido sulfuroso e 1-2 ml de tetracloreto de carbono, estes adquirem uma cor violeta, devido ao iodo liberado, e o sulfato de bário será precipitado:

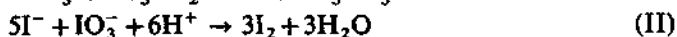
$$2IO_3^- + Ba^{2+} \rightarrow Ba(IO_3)_2\downarrow$$
$$Ba(IO_3)_2\downarrow + 5H_2SO_3 \rightarrow I_2 + BaSO_4\downarrow + 4SO_4^{2-} + 8H^+ + H_2O$$

4. *Solução de nitrato de mercúrio (II):* precipitado branco de iodato de mercúrio (II) (diferença do clorato e bromato). A solução de acetato de chumbo dá um precipitado de iodato de chumbo. A solução de cloreto de mercúrio (II), que é praticamente não-ionizada (uma vez que o cloreto mercúrico é covalente), não dá precipitado:

$$2IO_3^- + Hg^{2+} \rightarrow Hg(IO_3)_2\downarrow$$
$$2IO_3^- + Pb^{2+} \rightarrow Pb(IO_3)_2\downarrow$$

5. *Dióxido de enxofre ou sulfeto de hidrogênio:* a passagem de dióxido de enxofre ou sulfeto de hidrogênio por uma solução de um iodato, acidificada com ácido clorídrico diluído, libera iodo, que pode ser reconhecido por adição de solução de goma de amido ou clorofórmio ou tetracloreto de carbono. Com um excesso de um dos reagentes, o iodo é posteriormente reduzido a iodeto.

$$2IO_3^- + 5H_2SO_3 \rightarrow I_2 + 5SO_4^{2-} + 8H^+ + H_2O$$
$$I_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$
$$2IO_3^- + 5H_2S + 2H^+ \rightarrow I_2 + 5S\downarrow + 6H_2O$$
$$I_2 + H_2S \rightarrow 2I^- + 2H^+ + S\downarrow$$

6. *Solução de iodeto de potássio:* misture soluções de iodeto de potássio e iodato de potássio e acidule com uma solução de ácido clorídrico, acético ou tartárico. O iodo é liberado imediatamente (empregue o ensaio de clorofórmio ou tetracloreto de carbono).

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

7. *Ação do calor:* os iodatos alcalinos decompõem-se em oxigênio e iodeto. A maioria dos iodatos dos metais divalentes produz iodo e oxigênio e deixa um resíduo de óxido; o iodato de bário, excepcionalmente, dá periodato (mais precisamente hexoperiodato):

$$2KIO_3 \rightarrow 2KI + 3O_2\uparrow$$
$$2Pb(IO_3)_2 \rightarrow 2I_2\uparrow + 5O_2\uparrow + 2PbO$$
$$5Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2\uparrow + 9O_2\uparrow$$

8. *Ensaio de ácido hipofosforoso — solução de goma de amido:* os iodatos são reduzidos finalmente pelo ácido hipofosforoso a iodetos. A reação ocorre em três estágios (com a formação transitória do ácido fosforoso):

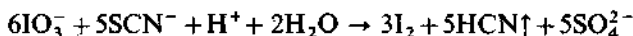
$$IO_3^- + 3H_3PO_2 \rightarrow I^- + 3H_3PO_3 \quad \text{(I)}$$
$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad \text{(II)}$$
$$I_2 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow 2I^- + H_3PO_4 + 2H^+ \quad \text{(III)}$$

Os dois primeiros estágios são rápidos e o terceiro é uma reação lenta.

O iodo pode ser facilmente identificado pela reação com a goma de amido. Os cloratos e bromatos não reagem nessas condições.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra sobre uma placa de toque e misture com 1 gota de solução de goma de amido (para preparação, veja iodetos, Seção **IV.16**, reação 9) e 1 gota de solução de ácido hipofosforoso diluído. Produz-se uma coloração azul transitória.

Sensibilidade: 1 μg de IO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

9. *Ensaio de tiocianato de potássio:* os iodatos reagem com os tiocianatos em solução ácida, liberando iodo:

$$6IO_3^- + 5SCN^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow 3I_2 + 5HCN\uparrow + 5SO_4^{2-}$$

Trate um pedaço de papel de goma de amido, sucessivamente, com 1 gota de solução 0,1M de tiocianato de potássio e 1 gota da solução de teste ácida. Obtém-se uma mancha azul.

Sensibilidade: 3 μg de IO_3^-. *Concentração limite:* 1 em 12 000.

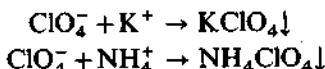
IV.22 PERCLORATOS, ClO_4^-. *Solubilidade.* Os percloratos são geralmente solúveis em água. O perclorato de potássio é um dos menos solúveis (7,5 g ℓ$^{-1}$ e 218 g ℓ$^{-1}$ a 0° e 100°C, respectivamente) e o de sódio é um dos mais solúveis (2 096 g ℓ$^{-1}$ a 25°C).

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 2M de ácido perclórico ou perclorato de sódio sólido, $NaClO_4$.

1. *Ácido sulfúrico concentrado:* nenhuma ação visível com o sal sólido a frio; o aquecimento vigoroso produz vapores brancos de ácido perclórico monohidratado:

$$NaClO_4 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HClO_4.H_2O\uparrow + HSO_4^- + Na^+$$

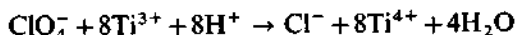
2. *Solução de cloreto de potássio:* precipitado branco de $KClO_4$, insolúvel em álcool (veja Seção **III.36**, reação 3). A solução de cloreto de amônio dá uma reação semelhante:

$$ClO_4^- + K^+ \rightarrow KClO_4\downarrow$$
$$ClO_4^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4ClO_4\downarrow$$

3. *Solução de cloreto de bário:* nenhum precipitado. Um resultado semelhante é obtido com a solução de nitrato de prata.

4. *Ensaio de índigo:* nenhuma descoloração, mesmo na presença de ácido (diferença do hipoclorito e clorato).

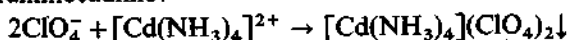
5. *Dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio ou sais de ferro (II):* nenhuma redução (diferença do clorato).

6. *Solução de sulfato de titânio (III):* na presença do ácido sulfúrico, os percloratos são reduzidos a cloretos:

$$ClO_4^- + 8Ti^{3+} + 8H^+ \rightarrow Cl^- + 8Ti^{4+} + 4H_2O$$

Os íons cloreto podem ser identificados na solução, utilizando os testes usuais (veja Seção **IV.14**).

7. *Ensaio de perclorato de tetraminocádmio:* tratando uma solução neutra de perclorato com uma solução saturada de sulfato de cádmio em solução

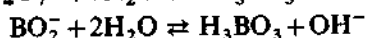
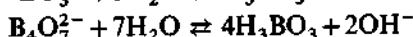
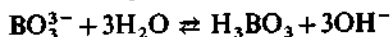
de amônia concentrada, obtém-se um precipitado branco, cristalino, de perclorato de tetraminocádmio:

$$2ClO_4^- + [Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow [Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2\downarrow$$

Os sulfetos interferem, precipitando cádmio como sulfeto de cádmio e devem, portanto, estar ausentes.

8. Ação do calor: desprende-se oxigênio do perclorato sólido e os íons cloreto podem ser testados no resíduo (veja Seção **IV.14**):

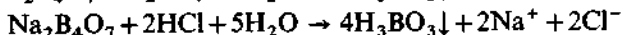
$$NaClO_4 \rightarrow NaCl + 2O_2\uparrow$$

IV.23 BORATOS, BO_3^{3-}, $B_4O_7^{2-}$, BO_2^-. Os boratos são derivados de três ácidos bóricos: ácido ortobórico H_3BO_3, ácido pirobórico $H_2B_4O_7$, ácido metabórico HBO_2. O ácido ortobórico é um sólido branco, cristalino, escassamente solúvel a frio, mas muito solúvel em água quente; pouquíssimos sais deste ácido são definitivamente conhecidos. Aquecendo o ácido ortobórico a 100°C, ele se converte em ácido metabórico; a 140°C, produz-se o ácido pirobórico. A maioria dos sais é derivada dos ácidos meta e piro. Devido ao ácido bórico ser muito fraco, os sais solúveis são hidrolisados na solução e, portanto, dão reação alcalina.

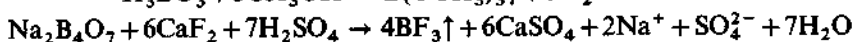
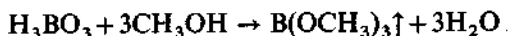
$$BO_3^{3-} + 3H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + 3OH^-$$
$$B_4O_7^{2-} + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2OH^-$$
$$BO_2^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$$

Solubilidade: os boratos dos metais alcalinos são facilmente solúveis em água. Os boratos dos outros metais são, em geral, escassamente solúveis em água, mas bastante solúveis em ácidos e em solução de cloreto de amônio.

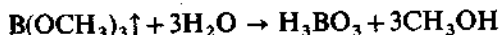
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de tetraborato de sódio (piroborato de sódio, bórax), $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$.

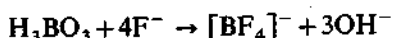
1. Ácido sulfúrico concentrado: nenhuma ação visível a frio, embora o ácido ortobórico, H_3BO_3, seja liberado. Aquecendo, entretanto, desprendem-se vapores brancos de ácido bórico. Se o ácido clorídrico concentrado for adicionado a uma solução concentrada de bórax, precipitar-se-á o ácido bórico:

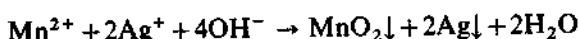
$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3\uparrow + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$
$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$$

2. Ácido sulfúrico concentrado e álcool (ensaio da chama): misture uma pequena quantidade de bórax com 1 ml de ácido sulfúrico e 5 ml de metanol ou etanol (o primeiro é preferível, devido à sua maior volatilidade) em uma pequena cápsula de porcelana e faça inflamar o álcool; este queimará com uma chama de borda verde, devido à formação de borato de metila $B(OCH_3)_3$ ou de borato de etila $B(OC_2H_5)_3$. Estes ésteres são venenosos. Os sais de cobre e bário podem dar uma chama verde semelhante. A seguinte modificação do ensaio, que depende da maior volatilidade do trifluoreto de boro, BF_3, pode ser empregada na presença de compostos de cobre e bário; estes não formam compostos voláteis sob as condições experimentais dadas abaixo. Misture bem o borato com fluoreto de cálcio pulverizado e um pouco de ácido sulfúrico concentrado, coloque um pouco da pasta assim formada na alça de um fio de platina ou sobre a ponta de um

bastão de vidro e aproxime-o do bico de Bunsen, na base da chama, mas sem tocá-la. Forma-se o trifluoreto de boro, colorindo a chama de verde.

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow B(OCH_3)_3\uparrow + 3H_2O$$
$$Na_2B_4O_7 + 6CaF_2 + 7H_2SO_4 \rightarrow 4BF_3\uparrow + 6CaSO_4 + 2Na^+ + SO_4^{2-} + 7H_2O$$

A reação pode ser adaptada como um ensaio de toque da seguinte maneira: o borato de metila é destilado e passado por uma solução aquosa contendo fluoreto de potássio, nitrato de manganês (II) e nitrato de prata. O éster é hidrolisado pela água, dando ácido bórico:

$$B(OCH_3)_3\uparrow + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3CH_3OH$$

O ácido bórico reage com o fluoreto alcalino, formando um fluoreto de boro e liberando álcali cáustico livre:

$$H_3BO_3 + 4F^- \rightarrow [BF_4]^- + 3OH^-$$

O álcali cáustico livre é identificado pela formação de um precipitado preto com a solução de nitrato de prata – nitrato de manganês (II) (veja amônio, Seção **III.38**, reação 9):

$$Mn^{2+} + 2Ag^+ + 4OH^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 2Ag\downarrow + 2H_2O$$

Coloque 1 gota da solução de teste alcalina no aparelho de destilação da Fig. II.59 e evapore até a secura. Adicione 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 5 gotas de metanol puro, feche o aparelho e aqueça a 80°C em banho-maria. Recolha o borato de metila destilado em um microcadinho de porcelana, com seu interior parafinado, contendo cerca de 1 ml de reagente. Forma-se um precipitado preto. Para pequenas quantidades de borato, é melhor adicionar algumas gotas de solução de acetato de benzidina e assim detectar traços de dióxido de manganês pela cor azul resultante. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

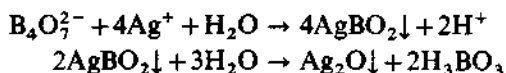
Sensibilidade: 0,01 μg de B. *Concentração limite:* 1 em 5 000 000.

O reagente (uma solução de nitrato de manganês (II) – nitrato de prata contendo fluoreto de potássio) é preparado como se segue: dissolva 2,87 g de nitrato de manganês (II) e 1,69 g de nitrato de prata em 100 ml de água, adicione 1 gota de álcali diluído e filtre a solução, separando o precipitado preto. Trate o filtrado com uma solução de 3,5 g de fluoreto de potássio em 50 ml de água; formará um precipitado branco que, por aquecimento, passa a cinza e preto. Ferva, filtre e empregue a solução límpida como reagente.

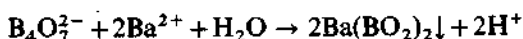
3. *Ensaio do papel de curcuma:* mergulhando uma tira de papel de curcuma em uma solução de borato, acidificada com ácido clorídrico diluído e secando a 100°C, ele se torna marrom avermelhado. A secagem do papel é efetuada facilmente, ventilando-o próximo da borda do tubo de ensaio que contenha água, e fervendo a água durante 2-3 minutos. Umedecendo o papel com solução de hidróxido de sódio diluído, ele se torna preto azulado ou preto esverdeado. Os cromatos, cloratos, nitritos, iodetos e outros agentes oxidantes interferem, devido à sua ação branqueadora sobre o papel de curcuma.

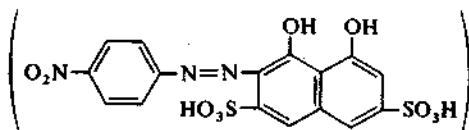
4. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de metaborato de prata, $AgBO_2$, provenien.e da solução de bórax bastante concentrada, solúvel em

solução de amônia diluída e em ácido acético. Fervendo o precipitado com água, ele é completamente hidrolisado, obtendo-se um precipitado marrom de óxido de prata. O precipitado marrom de óxido de prata é produzido diretamente em soluções muito diluídas:

$$B_4O_7^{2-} + 4Ag^+ + H_2O \rightarrow 4AgBO_2\downarrow + 2H^+$$
$$2AgBO_2\downarrow + 3H_2O \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2H_3BO_3$$

O ácido bórico, formado nessa reação, é praticamente não dissociado.

5. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco de metaborato de bário, $Ba(BO_2)_2$, proveniente de soluções moderadamente concentradas; o precipitado é solúvel em excesso de reagente, em ácidos diluídos e em soluções de sais de amônio. As soluções de cloreto de cálcio e estrôncio comportam-se de modo semelhante:

$$B_4O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \rightarrow 2Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H^+$$

6. *Ação do calor:* aquecendo o bórax pulverizado em um tubo de calcinação, ou sobre um fio de platina, ele aumenta consideravelmente e então se contrai, deixando um vidro incolor de sal anidro. O vidro possui a propriedade de dissolver muitos óxidos por aquecimento, formando metaboratos, que freqüentemente têm cores características. Esta é a base do ensaio da pérola de bórax para vários metais (veja Seção **II.2**, reação 5).

7. *Reagente* p*-nitrobenzeno-azo-ácido cromotrópico.* [1]

Os boratos tornam azul esverdeada a cor azul-violeta do reagente.

Evapore 1 gota da solução levemente alcalina até a secura em um cadinho semimicro. Agite o resíduo morno com 2-3 gotas do reagente. Forma-se uma cor azul esverdeada após o resfriamento. Um ensaio em branco deve ser feito simultaneamente.

Sensibilidade: 0,1 μg de B. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

Os agentes oxidantes e fluoretos interferem, estes últimos devido à formação de fluoreto de boro. Os agentes oxidantes, incluindo nitratos e cloratos, tornam-se inócuos, evaporando com sulfato de hidrazina sólido; os fluoretos podem ser removidos como tetrafluoreto de silício, evaporando com ácido silícico e ácido sulfúrico.

Os detalhes da experiência são: trate 2 gotas da solução de teste em um pequeno cadinho de porcelana com um pouco de sulfato de hidrazina sólido ou com algumas partículas de sílica precipitada e 1-2 gotas de ácido sulfúrico; aqueça cuidadosamente até que apareçam vapores de ácido sulfúrico. Adicione 3-4 gotas do reagente ao resíduo aquecido e observe a cor após o resfriamento.

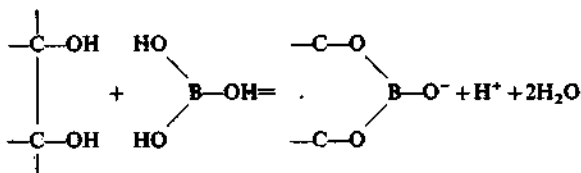
Sensibilidade: 0,25 μg de B na presença de 12 000 vezes a quantidade

1. Também chamado ácido *p*-nitrobenzeno-azo-1:8-dihidroxinaftaleno-3: 6-dissulfônico e cromotropo 2B (o último é um sal de sódio).

de $KClO_3$ ou KNO_3; 0,5 µg de B na presença de 2 500 vezes a quantidade de NaF.

O reagente consiste em uma solução de cromotropo 2B a 0,005% em ácido sulfúrico concentrado.

8. Ensaio do manitol – azul de bromotimol: o ácido bórico atua como um ácido monobásico muito fraco ($K_a = 5{,}8 \times 10^{-10}$), mas por adição de certos compostos orgânicos polihidroxilados, tais como manitol (manita), glicerol, dextrose ou açúcar invertido, ele se transforma num ácido relativamente forte, do tipo provável de:

$$\begin{array}{l} -\overset{|}{C}-OH \\ \quad | \\ -\underset{|}{C}-OH \end{array} + \begin{array}{l} HO \\ \quad \searrow \\ \qquad B-OH \\ \quad \nearrow \\ HO \end{array} = \begin{array}{l} -C-O \\ \qquad \searrow \\ \qquad\quad B-O^- \\ \qquad \nearrow \\ -C-O \end{array} + H^+ + 2H_2O$$

O pH da solução, portanto, diminui. Por isso, se a solução for inicialmente quase neutra, por exemplo, ao azul de bromotimol (verde), então, por adição de manitol, a cor passará a amarela. É aconselhável, quando se testam pequenas quantidades de boratos, recristalizar o manitol a partir de uma solução neutra ao azul de bromotimol, lavá-lo com acetona pura e secá-lo a 100°C. O reagente (solução aquosa a 10% de manitol) também pode ser neutralizado com solução de hidróxido de potássio 0,01M, usando azul de bromotimol (solução a 0,04% em etanol a 96%) como indicador. Somente o periodato interfere no ensaio e pode ser decomposto por aquecimento sobre carvão vegetal.

Torne a solução de teste quase neutra ao azul de bromotimol, tratando-a com ácido diluído ou álcali (conforme necessário) até o indicador passar a verde. Coloque algumas gotas da solução de teste em um microtubo de ensaio e adicione algumas gotas da solução reagente. Obtém-se uma coloração amarela na presença de um borato. É conveniente efetuar simultaneamente um ensaio em branco com água destilada.

Sensibilidade: 0,001 µg de B. *Concentração limite:* 1 em 30 000 000.

IV.24 SULFATOS, SO_4^{2-}. *Solubilidade.* Os sulfatos de bário, estrôncio e chumbo são praticamente insolúveis em água,[1] os de cálcio e mercúrio (II) são levemente solúveis e a maioria dos demais sulfatos metálicos é solúvel. Alguns sulfatos básicos, tais como os de mercúrio, bismuto e cromo, são também insolúveis em água, mas se dissolvem em ácido clorídrico ou nítrico diluídos.

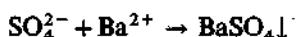
O ácido sulfúrico é um líquido incolor, oleoso e higroscópico, de peso específico 1,838. O ácido concentrado, puro, comercial, é uma mistura de ponto de ebulição constante, 338°C, e contendo cerca de 98% de ácido. É miscível com água em todas as proporções com desprendimento de considerável calor. Misturando os dois, o ácido deve sempre ser derramado em fina corrente na água (se a água for derramada no ácido mais denso, o vapor gerado repentinamente pode arrastar com ele algum ácido, podendo, portanto, causar considerável dano).

---

1. Dentre esses três sulfatos, o de estrôncio é o mais solúvel.

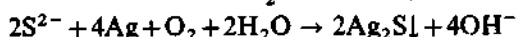
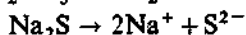
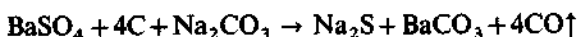
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de sulfato de sódio, $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

1. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de sulfato de bário, $BaSO_4$ (veja bário, Seção **III.31**), insolúvel em ácido clorídrico diluído a quente e em ácido nítrico diluído, mas moderadamente solúvel em ácido clorídrico concentrado fervendo:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

O ensaio é efetuado, adicionando o reagente a uma solução acidificada com ácido clorídrico diluído; os carbonatos, sulfitos e fosfatos não são precipitados nestas condições. O ácido nítrico concentrado ou ácido clorídrico concentrado não devem ser usados, porque podem formar precipitados de cloreto ou nitrato de bário. Estes, contudo, se dissolvem, diluídos com água. O sulfato de bário precipitado pode ser filtrado na solução quente e fundido sobre carvão vegetal com carbonato de sódio, formando sulfeto de sódio. Este último pode ser extraído com água, e o extrato filtrado em solução recém-preparada de nitroprussiato de sódio, obtendo-se uma cor púrpura transitória (veja sulfetos, Seção **IV.6**, reação 5). Um método alternativo consiste em adicionar algumas gotas de ácido clorídrico muito diluído a uma massa fundida e cobri-la com papel de acetato de chumbo; produz-se uma mancha preta de sulfeto de chumbo sobre o papel. A reação denominada Hepar, que é menos sensível que os dois ensaios acima, consiste em colocar o produto da fusão sobre uma moeda de prata e umedecer com um pouco de água; forma-se uma mancha preto-marrom de sulfeto de prata:

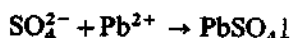
$$BaSO_4 + 4C + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2S + BaCO_3 + 4CO\uparrow$$

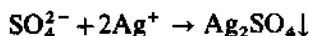
$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-}$$

$$2S^{2-} + 4Ag + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Ag_2S\downarrow + 4OH^-$$

Um método mais eficiente para decomposição da maioria dos compostos de enxofre consiste em aquecê-los com sódio ou potássio, e então testar a solução do produto para sulfeto. O ensaio torna-se mais sensível, aquecendo a substância com potássio num tubo de calcinação, dissolvendo a massa fundida em água e testando para sulfeto por reações de azul-de-metileno ou nitroprussiato (veja sulfetos, Seção **IV.6**, reações 6 e 7).

O leitor deve ser advertido para o fato de que os ensaios acima (dependendo da formação de um sulfeto) não são exclusivos para sulfatos, mas são dados pela maioria dos compostos de enxofre. Se, entretanto, empregamos o sulfato de bário precipitado na presença de ácido clorídrico, então a reação pode ser usada como prova confirmatória para sulfatos.

2. Solução de acetato de chumbo: precipitado branco de sulfato de chumbo, $PbSO_4$, solúvel em ácido sulfúrico concentrado a quente, em soluções de acetato de amônio e tartarato de amônio (veja chumbo, Seção **III.4**, reação 5) e em soluções de hidróxido de sódio. No último caso, forma-se tetrahidroxiplumbato (II) de sódio que, por acidificação com ácido clorídrico, se separa como cloreto do chumbo cristalizado. Se qualquer das soluções aquosas do precipitado for acidificada com ácido acético e adicionada solução de cromato de potássio, precipita-se cromato de chumbo amarelo (veja chumbo, Seção **III.4**, reação 6):

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

3. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, cristalino, de sulfato de prata, Ag_2SO_4 (solubilidade 5,8 g ℓ^{-1} a 18°C), proveniente de soluções concentradas:

$$SO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_4\downarrow$$

4. Ensaio de rodizonato de sódio: os sais de bário produzem um precipitado marrom avermelhado com o rodizonato de sódio (veja bário, Seção **III.31**, reação 7). Os sulfatos e o ácido sulfúrico provocam um descoramento imediato, devido à formação de sulfato de bário insolúvel. Este ensaio é específico para sulfatos.

Coloque 1 gota de solução de cloreto de bário sobre o papel de filtro ou de reação à gota e 1 gota de solução aquosa a 0,5% de rodizonato de sódio recém-preparada. Trate a mancha marrom avermelhada com 1 gota da solução de teste ácida ou alcalina. A mancha colorida desaparece.

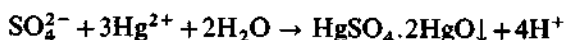
Sensibilidade: 4 µg de SO_4^{2-}. *Concentração limite:* 1 em 10 000.

5. Ensaio de permanganato de potássio—sulfato de bário: se o sulfato de bário for precipitado em uma solução contendo permanganato de potássio, ela se torna rosa (violeta) por adsorção do permanganato. O permanganato que foi adsorvido no precipitado não pode ser reduzido pelos agentes redutores comuns (incluindo o peróxido de hidrogênio); o excesso de permanganato de potássio na água-mãe reage facilmente com os agentes redutores, mantendo assim o sulfato de bário cor de rosa visível na solução incolor.

Coloque 3 gotas da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro, adicione 2 gotas de solução 0,02M de permanganato de potássio e 1 gota de solução de cloreto de bário. Obtém-se um precipitado rosa. Adicione algumas gotas de solução de peróxido de hidrogênio a 3% ou solução de ácido oxálico 0,5M (no último caso, será necessário aquecer em banho-maria até a descoloração completa). Centrifugue. O precipitado colorido é claramente visível.

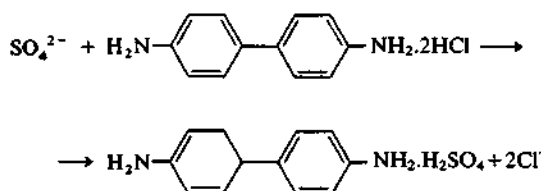
Sensibilidade: 2,5 µg de SO_4^{2-}. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

6. Solução de nitrato de mercúrio (II): precipitado amarelo de sulfato básico de mercúrio (II):

$$SO_4^{2-} + 3Hg^{2+} + 2H_2O \rightarrow HgSO_4.2HgO\downarrow + 4H^+$$

Este é um ensaio sensível, dado por suspensões de sulfatos de bário ou de chumbo.

7. Solução de cloridrato de benzidina: precipitado branco de sulfato de benzidina. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

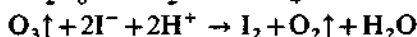
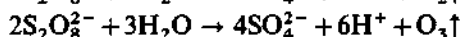
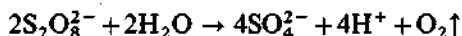
$$SO_4^{2-} + H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2.2HCl \longrightarrow$$

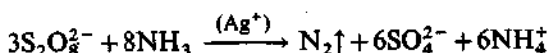
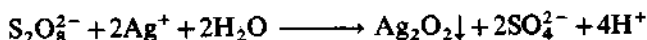
$$\longrightarrow H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2.H_2SO_4 + 2Cl^-$$

Os íons cromato, oxalato e hexacianoferratos (II) e (III) interferem na reação.

IV.25 PERSULFATOS, $S_2O_8^{2-}$. *Solubilidade.* Os persulfatos mais conhecidos, como os de sódio, potássio, amônio e bário, são solúveis em água, sendo o sal de potássio o menos solúvel (17,7 g ℓ^{-1} a 0°C).

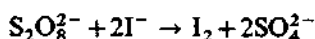
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de persulfato de amônio recém-preparada, $(NH_4)_2S_2O_8$.

1. Água: todos os persulfatos são decompostos por ebulição com água em sulfato, ácido sulfúrico livre e oxigênio. O oxigênio contém apreciáveis quantidades de ozônio, que pode ser detectado por seu odor ou por suas propriedades de tornar azul o papel de goma de amido-iodeto. Um resultado semelhante é obtido com ácido sulfúrico ou nítrico diluídos. Com ácido clorídrico diluído, desprende-se cloro (veja reação 4, abaixo). Dissolvendo o persulfato sólido em ácido sulfúrico concentrado a 0°C, forma-se o ácido peroximonossulfúrico (ácido de Caro), H_2SO_5, na solução: este possui propriedade fortemente oxidante:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4H^+ + O_2\uparrow$$
$$2S_2O_8^{2-} + 3H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 6H^+ + O_3\uparrow$$
$$O_3\uparrow + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + O_2\uparrow + H_2O$$

2. Solução de nitrato de prata: precipitado preto de peróxido de prata, Ag_2O_2, proveniente de soluções concentradas. Se somente um pouco de solução de nitrato de prata for adicionado, seguido de solução de amônia diluída, o peróxido de prata (ou o íon prata) atua cataliticamente, levando ao desprendimento de nitrogênio e a liberação de considerável calor:

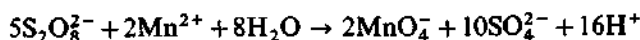
$$S_2O_8^{2-} + 2Ag^+ + 2H_2O \longrightarrow Ag_2O_2\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$
$$3S_2O_8^{2-} + 8NH_3 \xrightarrow{(Ag^+)} N_2\uparrow + 6SO_4^{2-} + 6NH_4^+$$

3. Solução de cloreto de bário: nenhum precipitado imediato ocorre a frio com uma solução de um persulfato puro; em repouso por algum tempo ou por ebulição, obtém-se um precipitado de sulfato de bário, devido à decomposição do persulfato.

4. Solução de iodeto de potássio: o iodo é liberado lentamente a frio e rapidamente a quente (ensaio com solução de goma de amido); distinguir do perborato e percarbonato, que libera iodo imediatamente. Traços de cobre catalisam a reação:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

5. Solução de sulfato de manganês (II): precipitado marrom em solução neutra ou, de preferência, alcalina. O precipitado é o dióxido de manganês (IV) hidratado com uma composição próxima de $MnO_2.H_2O$:

$$S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2.H_2O\downarrow + 2SO_4^{2-} + H_2O$$

Na presença de ácido nítrico ou sulfúrico e pequenas quantidades de nitrato de prata, formam-se íons permanganato por aquecimento, e a solução torna-se violeta:

$$5S_2O_8^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Os íons prata atuam como catalisador (cf. Seção **III.28**, reação 6).

6. Solução de permanganato de potássio: não é afetado (distinguir do peróxido de hidrogênio). Os persulfatos também não são afetados por uma solução de sulfato de titânio (IV).

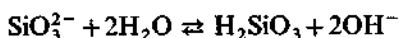
7. Ensaio de acetato de benzidina (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO): uma solução neutra ou fraca de ácido acético de um persulfato transforma a benzidina num produto de oxidação azul. Os perboratos, percarbonatos e peróxido de hidrogênio não reagem. Os íons cromatos, hexacianoferratos (III), permanganatos e hipohalogenetos reagem de modo semelhante aos persulfatos.

Sensibilidade: 1 μg de $S_2O_8^{2-}$. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

O reagente consiste em uma solução de benzidina a 0,05% em ácido acético diluído.

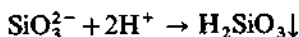
IV.26 SILICATOS, SiO_3^{2-}. Os ácidos silícicos podem ser representados pela fórmula geral $xSiO_2 . yH_2O$. Os sais correspondentes ao ácido ortossilícico H_4SiO_4 ($SiO_2 . 2H_2O$), ácido metassilícico H_2SiO_3 ($SiO_2 . H_2O$) e ácido dissilícico $H_2Si_2O_5$ ($2SiO_2 . H_2O$) são definitivamente conhecidos. Os metassilicatos são, às vezes, designados simplesmente como silicatos.

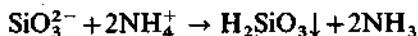
Solubilidade: somente os silicatos de metais alcalinos são solúveis em água; eles são hidrolisados em soluções aquosas e, portanto, dão reação alcalina:

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2OH^-$$

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução M de silicato de sódio, Na_2SiO_3. As soluções comerciais (30%) de vidro solúvel devem ser diluídas com uma quinta parte de água.

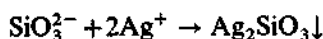
1. Ácido clorídrico diluído: adicione ácido clorídrico diluído a uma solução de silicato; obtém-se um precipitado gelatinoso de ácido metassilícico, particularmente por ebulição. O precipitado é insolúvel em ácidos concentrados. A substância recém-precipitada é consideravelmente solúvel em água e ácidos diluídos. Ele é transformado, por evaporações sucessivas com ácido clorídrico concentrado em banho-maria, em um pó branco insolúvel (sílica, SiO_2).

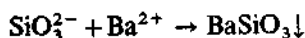
Se uma solução diluída de vidro solúvel (de 1-10%) é adicionada ao ácido clorídrico moderadamente concentrado, nenhuma precipitação de sílica ocorre; ela permanece em solução coloidal (sol):

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3\downarrow$$

2. Solução de cloreto de amônio ou carbonato de amônio: precipitado gelatinoso de ácido silícico. Esta reação é importante em análise qualitativa de rotina, pois os silicatos, a menos que sejam previamente removidos, serão precipitados pela solução de cloreto de amônio no grupo III.A:

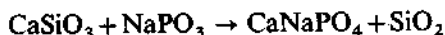
$$SiO_3^{2-} + 2NH_4^+ \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3$$
$$\text{Base}_1 + \text{Acido}_2 \rightarrow \text{Ácido}_1 + \text{Base}_2$$

Essa reação é, de fato, um processo ácido-base, que é mais convenientemente explicado nos termos da teoria de ácidos e bases de Brönsted-Lowry (veja Seção **I.23**).

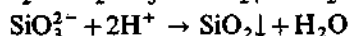
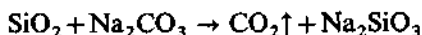
3. *Solução de nitrato de prata:* precipitado amarelo de silicato de prata, solúvel em ácidos diluídos e em solução de amônia:

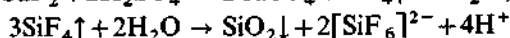
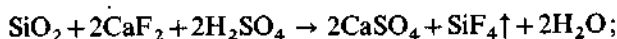
$$SiO_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2SiO_3\downarrow$$

4. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco de silicato de bário, solúvel em ácido nítrico diluído:

$$SiO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSiO_3\downarrow$$

A solução de cloreto de cálcio dá um precipitado semelhante de silicato de cálcio.

5. *Ensaio da pérola de sal microcósmico:* a maioria dos silicatos, e também a sílica, quando fundidos numa pérola de sal microcósmico, $Na(NH_4)HPO_4 . 4H_2O$, em uma alça de platina, responde a este teste. O sal microcósmico funde-se, primeiro, dando uma pérola transparente que consiste principalmente em metafosfato de sódio (veja Seção **II.2**, 6); quando se introduz uma quantidade mínima do silicato sólido, ou mesmo da solução, na pérola (é melhor mergulhar a pérola quente na substância e aquecê-la novamente), a sílica produzida não se dissolve na pérola, mas flutuará na massa fundida, sendo visível como uma massa opaca branca ou "esqueletos", seja na pérola fundida, seja na pérola fria.

$$CaSiO_3 + NaPO_3 \rightarrow CaNaPO_4 + SiO_2$$

Os silicatos insolúveis são melhor solubilizados, fundindo-se o sólido pulverizado, misturado com seis vezes o seu peso de mistura fundente, em um cadinho de platina [1] ou sobre uma lâmina de platina; os carbonatos alcalinos reagem com o silicato, produzindo um silicato alcalino. A massa fria é, então, evaporada até a secura em banho-maria com excesso de ácido clorídrico diluído; o silicato alcalino é assim decomposto, produzindo, primeiro, ácido silícico gelatinoso e, finalmente, sílica branca, amorfa, e os óxidos metálicos derivados de silicatos insolúveis são convertidos em cloretos. O resíduo é extraído com ácido clorídrico diluído por ebulição; este remove os metais como cloretos, deixando um resíduo de sílica insolúvel. Um método mais simples, mas não quantitativo, consiste em extrair o produto da fusão com água fervendo: o silicato de sódio ou potássio em quantidade suficiente passa para a solução, a fim de dar uma das reações referidas acima:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + Na_2SiO_3$$
$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SiO_2\downarrow + H_2O$$

6. *Ensaio de tetrafluoreto de silício:* este ensaio depende do fato de que quando a sílica (isolada de um silicato por tratamento com solução de cloreto de amônio ou com ácido clorídrico etc.) é aquecida com menos que uma quantidade equivalente de fluoreto de cálcio e com ácido sulfúrico concentrado, desprende-se tetrafluoreto de silício. Este é identificado por sua ação sobre uma gota de água mantida em uma alça de um fio de platina, produzindo turbidez (devido à sílica):

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + SiF_4\uparrow + 2H_2O;$$
$$3SiF_4\uparrow + 2H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 2[SiF_6]^{2-} + 4H^+$$

1. Um cadinho de níquel ou ferro deve ser usado, se os metais dos grupos I ou II estiverem presentes.

O excesso de fluoreto de cálcio deve ser evitado, pois se formará uma mistura de H_2F_2 e SiF_4 e interferirá no teste.

Misture a substância sólida (ou, de preferência, ácido silícico isolado por tratamento do silicato com solução de cloreto de amônio) com 1/3 do seu peso de fluoreto de cálcio em uma pequena cápsula de chumbo (ou platina) e adicione ácido sulfúrico concentrado, suficiente para formar uma pasta rala: misture os conteúdos da cápsula com um fio de platina rígido. Aqueça suavemente (na capela) e mantenha, acima da mistura, uma alça de fio de platina com uma gota de água. A gota de água ficará turva, devido à hidrólise de tetrafluoreto de silício absorvido.

7. *Ensaio de molibdato de amônio—benzidina* (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO): os silicatos reagem com os molibdatos em solução ácida para formar o ácido complexo silicomolíbdico, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. O sal de amônio, diferentemente dos compostos análogos do ácido fosfórico e ácido arsênico, é solúvel em água e ácidos, dando uma solução amarela. O ensaio depende da reação entre o ácido silicomolíbdico e a benzidina em solução de ácido acético pela qual produz o "azul-de-molibdênio" e um composto de oxidação quinóide azul.

Coloque 1 gota da solução de teste e do reagente molibdato sobre um papel de reação à gota e aqueça suavemente sobre uma tela de arame. Adicione 1 gota de acetato de benzidina a 0,05% e mantenha o papel sobre o vapor de amônia. Surge uma coloração azul.

Sensibilidade: 1 μg de SiO_2. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

Um método melhor para conduzir o ensaio é o seguinte: coloque 1 gota da solução de teste levemente ácida (a acidez não deve exceder a 0,5M) em um pequeno cadinho de porcelana de boa qualidade e adicione 1 gota do reagente molibdato. Aqueça cautelosamente sobre uma tela de arame (ou sobre uma lâmina de asbesto apoiada numa placa quente) até o início do borbulhamento. Esfrie, adicione 1 gota do reagente benzidina e 1 gota de solução saturada de acetato de sódio. Obtém-se uma coloração azul. É essencial efetuar um ensaio em branco com 1 gota de água e 1 gota do reagente molibdato em outro cadinho de qualidade semelhante.

Sensibilidade: 0,1 μg de SiO_2. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

Os ácidos fosfórico e arsênico formam compostos análogos ao ácido silicomolíbdico, que também reagem com a benzidina com formação de cor; por isso, esses ácidos devem ser removidos antes de aplicar o teste. Na presença de ácido fosfórico, o ensaio é efetuado como se segue: misture 1 gota da solução de teste com 2 gotas do reagente molibdato em um microtubo de ensaio e centrifugue a mistura. Transfira o líquido sobrenadante para um microcadinho por meio de um tubo capilar, aqueça suavemente, esfrie e adicione 2 gotas de solução 0,5M de ácido oxálico (este último decompõe a pequena quantidade residual de fosfomolibdato $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, mas tem pouca ação sobre o ácido complexo silicomolíbdico), então coloque 1 gota do reagente benzidina e 2-3 gotas de solução saturada de acetato de sódio. Forma-se uma cor azul.

Sensibilidade: 6 μg de SiO_2 na presença de 250 vezes a quantidade de P_2O_5. *Concentração limite:* 1 em 8 000.

8. *Ensaio de molibdato de amônio—cloreto de estanho (II):* o silicato é separado por volatilização como tetrafluoreto de silício e este é colhido

numa solução de hidróxido de sódio. O silicato resultante é tratado com solução de molibdato de amônio, e o sal de amônio do ácido silicomolíbdico, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, é reduzido pela solução de cloreto de estanho (II) a "azul--de-molibdênio". O cloreto de estanho (II) não reduz a solução de molibdato de amônio.

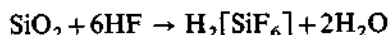
Os fosfatos e arseniatos dão igual reação, mas não interferem sob as condições do ensaio: grandes quantidades de boratos devem estar ausentes, mas podem ser removidas, aquecendo com metanol e ácido sulfúrico.

Coloque uma pequena porção de silicato sólido em um pequeno cadinho de chumbo ou platina, adicione um pouco de fluoreto de sódio e algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Cubra o cadinho com uma tira de papel celofane no qual está suspensa uma gota de solução de hidróxido de sódio 2M (recém-preparada do reagente analítico sólido). Aqueça suavemente durante 3-5 minutos sobre um microqueimador com o cadinho a cerca de 8 cm da chama. Transfira a gota de solução de hidróxido de sódio para um microcadinho de porcelana, adicione 2 gotas do reagente molibdato de amônio e então adicione ácido acético 2M, até torná-la fracamente ácida. Então adicione algumas gotas de cloreto de estanho (II) 0,25M e solução de hidróxido de sódio suficiente para dissolver o hidróxido de estanho (II). Obtém-se uma coloração azul.

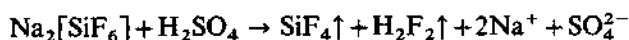
Concentração limite: 1 em 10 000.

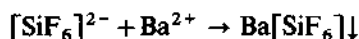
A reação pode ser aplicada a soluções aquosas de silicatos, mas os fosfatos e arseniatos devem estar ausentes.

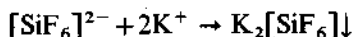
IV.27 HEXAFLUORSILICATOS, OU SILICOFLUORETOS, $[SiF_6]^{2-}$. *Solubilidade.* A maioria dos hexafluorsilicatos metálicos (com a exceção dos sais de bário e potássio que são escassamente solúveis) é solúvel em água. A solução do ácido (ácido fluorsilicídrico $H_2[SiF_6]$) é um dos produtos da ação da água sobre o tetrafluoreto de silício, e é também formado, dissolvendo sílica em ácido fluorídrico.

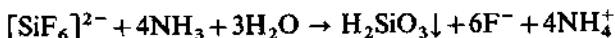
$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de hexafluorsilicato de sódio recém-preparada.

1. *Ácido sulfúrico concentrado:* o tetrafluoreto de silício e o fluoreto de hidrogênio são desprendidos aquecendo o reagente com sal sólido. Se a reação for efetuada num cadinho ou cápsula de chumbo ou platina, o gás liberado corroerá o vidro e turvará uma gota de água (veja silicatos, Seção **IV.26**, reação 6):

$$Na_2[SiF_6] + H_2SO_4 \rightarrow SiF_4\uparrow + H_2F_2\uparrow + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

2. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco, cristalino, de hexafluorsilicato de bário, $Ba[SiF_6]$, escassamente solúvel em água (0,25 g ℓ^{-1} a 25°C) e insolúvel em ácido clorídrico diluído. O precipitado distingue-se do sulfato de bário, quando, por aquecimento com ácido sulfúrico concentrado num cadinho de chumbo, libera fluoreto de hidrogênio e fluoreto de silício, que corroem o vidro:

$$[SiF_6]^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow Ba[SiF_6]\downarrow$$

3. *Solução de cloreto de potássio:* precipitado branco, gelatinoso, de hexafluorsilicato de potássio, $K_2[SiF_6]$, proveniente de soluções concentradas. O precipitado é levemente solúvel em água (1,77 g ℓ^{-1} a 25°C), pouco solúvel em excesso do reagente e em álcool a 50%:

$$[SiF_6]^{2-} + 2K^+ \rightarrow K_2[SiF_6]\downarrow$$

4. *Solução de amônia:* ocorre decomposição com a separação do ácido silícico gelatinoso:

$$[SiF_6]^{2-} + 4NH_3 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 6F^- + 4NH_4^+$$

5. *Ação do calor:* ocorre a decomposição em tetrafluoreto de silício, que turva uma gota de água, e fluoreto metálico, que pode ser testado da maneira usual (veja fluoretos, Seção **IV.17**):

$$Na_2[SiF_6] \rightarrow SiF_4\uparrow + 2Na^+ + 2F^-$$

IV.28 ORTOFOSFATOS, PO_4^{3-}. São conhecidos três ácidos fosfóricos: ácido ortofosfórico, H_3PO_4; ácido pirofosfórico, $H_4P_2O_7$; e ácido metafosfórico, HPO_3. Existem sais dos três ácidos: os ortofosfatos são os mais estáveis e mais importantes;[1] as soluções de piro e metafosfatos passam a ortofosfatos, lentamente, à temperatura ambiente, e, mais rapidamente, por ebulição. Os metafosfatos, a menos que preparados por métodos especiais, são usualmente polímeros, isto é, são derivados do $(HPO_3)_n$.

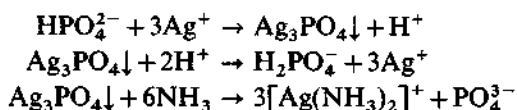
O ácido ortofosfórico é um ácido tribásico, dando três séries de sais: ortofosfatos primários, por exemplo NaH_2PO_4; ortofosfatos secundários, por exemplo Na_2HPO_4; e ortofosfatos terciários, por exemplo Na_3PO_4. Se uma solução de um ácido ortofosfórico for neutralizada com solução de hidróxido de sódio usando alaranjado de metila como indicador, o ponto de neutralização será alcançado, quando o ácido for convertido em fosfato primário; com fenolftaleína como indicador, a solução neutralizar-se-á com a formação do fosfato secundário; com 3 moles de álcali, forma-se o fosfato terciário ou normal. O NaH_2PO_4 é neutro ao alaranjado de metila e ácido à fenolftaleína, o Na_2HPO_4 é neutro à fenolftaleína e alcalino ao alaranjado de metila, o Na_3PO_4 é alcalino para a maioria dos indicadores devido à sua extensa hidrólise. O "fosfato de sódio" comum é o hidrogenofosfato dissódico, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

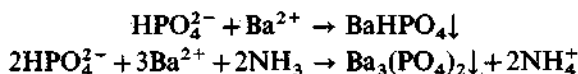
Solubilidade. Os fosfatos dos metais alcalinos, com exceção do lítio, e de amônio são solúveis em água; os fosfatos primários dos metais alcalino-terrosos também são solúveis. Todos os fosfatos de outros metais e também os fosfatos secundários e terciários dos metais alcalino-terrosos são escassamente solúveis ou insolúveis em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,033M de hidrogenofosfato dissódico, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

1. *Solução de nitrato de prata:* precipitado amarelo de ortofosfato de prata normal, Ag_3PO_4 (distinção do meta e pirofosfato), solúvel em solução de amônia diluída e ácido nítrico diluído:

1. Com freqüência, eles são simplesmente denominados fosfatos.

$$HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H^+$$
$$Ag_3PO_4\downarrow + 2H^+ \rightarrow H_2PO_4^- + 3Ag^+$$
$$Ag_3PO_4\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-}$$

2. *Solução de cloreto de bário:* com soluções neutras, obtém-se um precipitado branco, amorfo, de fosfato secundário de bário, $BaHPO_4$, solúvel em ácidos minerais diluídos e ácido acético. Na presença de solução de amônia diluída, precipita-se o fosfato terciário, $Ba_3(PO_4)_2$, menos solúvel:

$$HPO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaHPO_4\downarrow$$
$$2HPO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 2NH_3 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

3. *Reagente nitrato de magnésio ou mistura magnesiana:* o primeiro é uma solução contendo $Mg(NO_3)_2$, NH_4NO_3 e um pouco de NH_3 aquosa, e o segundo é uma solução contendo $MgCl_2$, NH_4Cl e um pouco de NH_3 aquosa. O reagente nitrato de magnésio é geralmente preferido, pois pode ser empregado em qualquer ensaio subseqüente com solução de nitrato de prata. Com qualquer dos reagentes, produz-se um precipitado branco, cristalino, de fosfato de magnésio e amônio, $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$: este precipitado é solúvel em ácido acético e ácidos minerais, mas praticamente insolúvel em solução de amônia a 2,5% (veja magnésio, Seção **III.35**, reação 5; também arsênio (V), Seção **III.13**, reação 3).

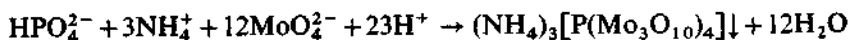
$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$$

Os arseniatos dão um precipitado semelhante $Mg(NH_4)AsO_4 . 6H_2O$ com um ou outro reagente. Eles são mais simplesmente distinguidos um do outro, tratando o precipitado lavado com uma solução de nitrato de prata contendo algumas gotas de ácido acético diluído: o fosfato torna-se amarelo (Ag_3PO_4), enquanto o arseniato adquire uma cor marrom avermelhada (Ag_3AsO_4).

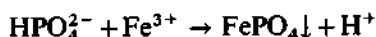
4. *Reagente molibdato de amônio:* a adição de um grande excesso (2-3 ml) deste reagente a um pequeno volume (0,5 ml) de uma solução de fosfato produz um precipitado amarelo, cristalino, de fosfomolibdato de amônio, para o qual a fórmula $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ fora anteriormente adotada. A fórmula correta é $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ ou $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, tendo o grupo Mo_3O_{10} substituído cada átomo de oxigênio no fosfato. A solução resultante deve ser fortemente acidulada com ácido nítrico; em geral, este último está presente no reagente e sua adição não é necessária. A precipitação é acelerada por aquecimento a uma temperatura que não exceda a 40°C e por adição de solução de nitrato de amônio.

O precipitado é solúvel em solução de amônia e em soluções de álcalis cáusticos. O ácido clorídrico, em grandes quantidades, interfere no teste e deve ser removido por evaporação até atingir um pequeno volume com excesso de ácido nítrico concentrado. Os agentes redutores, tais como sulfetos, sulfitos, hexacianoferratos (II) e tartaratos, afetam seriamente a reação e devem ser eliminados antes de efetuar o ensaio.

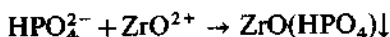
Os arseniatos dão uma reação semelhante por ebulição (veja arsênio, Seção **III.13**, reação 4). O fosfomolibdato de amônio e o arsenomolibdato de amônio dissolvem-se por ebulição com solução de acetato de amônio, mas somente o último produz um precipitado ao esfriar-se:

$$HPO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 23H^+ \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\downarrow + 12H_2O$$

Nota: o molibdato de amônio comercial tem a fórmula $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. $4H_2O$ (um paramolibdato) e não $(NH_4)_2HoO_4$; mas o íon MoO_4^{2-} é empregado na equação por uma questão de simplicidade Tais íons podem existir sob as condições experimentais da reação.

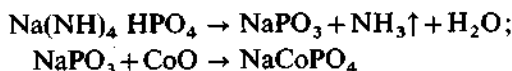
5. *Solução de cloreto de ferro (III):* precipitado branco amarelado de fosfato de ferro (III), $FePO_4$, solúvel em ácidos minerais diluídos, mas insolúvel em ácido acético diluído:

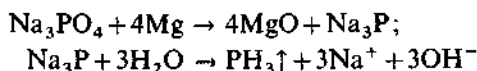
$$HPO_4^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow FePO_4\downarrow + H^+$$

A precipitação é incompleta devido à produção de ácido mineral livre. Se os íons hidrogênio, que se originam da ionização completa do ácido mineral, são removidos por adição do sal de um ácido fraco, como o acetato de amônio ou sódio, a precipitação é quase completa. Esta é a base de um dos métodos para a remoção de fosfatos que interferem na precipitação dos metais do grupo III.A em análise qualitativa.

6. *Reagente nitrato de zircônio:* quando o reagente é adicionado a uma solução de um fosfato contendo ácido clorídrico não excedendo a concentração M, obtém-se um precipitado branco, gelatinoso, de fosfato de zirconila, $ZrO(HPO_4)$. Esta reação forma a base de um método simples para remoção de fosfato antes da precipitação do grupo III.A (cf. Seção **V.13**, 4).

$$HPO_4^{2-} + ZrO^{2+} \rightarrow ZrO(HPO_4)\downarrow$$

De fato, o precipitado apresenta composição variável, dependendo da concentração dos íons zircônio, fosfato e hidrogênio. Espécies como $ZrO(H_2PO_4)_2$ e $ZrPO_4$ também podem ser formadas.

7. *Ensaio de nitrato de cobalto:* os fosfatos, quando aquecidos sobre carvão vegetal e então umedecidos com algumas gotas de solução de nitrato de cobalto, dão uma massa azul do fosfato, $NaCoPO_4$. Esta não deve ser confundida com a massa azul produzida com compostos de alumínio (veja Seção **III.23**).

$$Na(NH)_4\ HPO_4 \rightarrow NaPO_3 + NH_3\uparrow + H_2O;$$
$$NaPO_3 + CoO \rightarrow NaCoPO_4$$

8. *Magnésio:* o único método simples para reduzir os fosfatos estáveis consiste em aquecê-los com magnésio em pó, pelo qual se produz um fosfeto. Este é facilmente identificado por seu odor e pela inflamabilidade da fosfina formada com a adição de água. Misture bem uma pequena quantidade de fosfato de sódio com magnésio em pó e aqueça num tubo de calcinação. Umedeça a massa fria com água e sinta o odor desagradável de fosfina:

$$Na_3PO_4 + 4Mg \rightarrow 4MgO + Na_3P;$$
$$Na_3P + 3H_2O \rightarrow PH_3\uparrow + 3Na^+ + 3OH^-$$

9. Ensaio de molibdato de amônio—benzidina (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO): este ensaio é baseado no fato de que a benzidina, que não é afetada pelos molibdatos normais e nem pelo ácido molíbdico livre, é oxidada em solução de ácido acético pelo ácido fosfomolíbdico ou por seu sal de amônio insolúvel (veja reação 4). Esta reação é extremamente sensível; dois produtos coloridos são formados, a saber: um produto azul de redução dos compostos de molibdênio ("azul-de-molibdênio") e um produto azul de oxidação, de benzidina ("azul-de-benzidina"). Além disso, as soluções de fosfatos que são demasiadamente diluídas para dar um precipitado visível com o reagente molibdato de amônio, reagirão com o reagente molibdato e benzidina para dar uma coloração azul.

Os arseniatos e silicatos com molibdato de amônio produzem sais de amônio dos ácidos arsenomolíbdico, $H_3[AsMo_{12}O_{40}]$ ou $H_3[As(Mo_3O_{10})_4]$, e silicomolíbdico, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ou $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, respectivamente; estes ácidos complexos e seus sais reagem de forma semelhante com a benzidina. Contudo, os fosfatos podem ser detectados na presença de arseniatos e silicatos, evitando a formação dos ácidos molíbdicos correspondentes pelo emprego do reagente ácido tartárico—molibdato de amônio que não reage com os ácidos silícico e arsênico, mas reage com o ácido fosfórico, quando a reação é efetuada sobre o papel de filtro.

O peróxido de hidrogênio, oxalatos e fluoretos interferem na precipitação do fosfomolibdato e, portanto, devem estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste ácida sobre o papel de filtro quantitativo, adicione 1 gota do reagente molibdato de amônio, seguida de 1 gota de acetato de benzidina a 0,05%. Mantenha o papel sobre o vapor de amônia. Forma-se uma mancha azul, quando a maior parte do ácido mineral tiver sido neutralizada.

Sensibilidade: 1,25 µg de P_2O_5. *Concentração limite:* 1 em 40 000.

Na presença de silicatos e/ou arseniatos, proceda como se segue: coloque 1 gota da solução de teste sobre o papel de filtro quantitativo, seguida de 1 gota do reagente molibdato de amônio—ácido tartárico. Mantenha o papel sobre uma tela de arame quente (ou uma lâmina de asbesto sobre uma placa quente) para acelerar a reação. Então, adicione 1 gota do reagente benzidina e coloque sobre vapores de amônia. Forma-se uma coloração azul.

Sensibilidade: 1,5 µg de P_2O_5 na presença de 500 vezes a quantidade de SiO_2. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O reagente ácido tartárico—molibdato de amônio é preparado dissolvendo 15 g de ácido tartárico cristalizado em 100 ml de reagente molibdato de amônio.

10. Reagente molibdato de amônio—sulfato de quinina: os fosfatos dão um precipitado amarelo com este reagente, cuja composição exata parece ser desconhecida.

Os agentes redutores (sulfetos, tiossulfatos etc.) interferem, pois eles produzem o "azul-de-molibdênio"; os íons hexacianoferrato (II) dão uma coloração vermelha. Os arseniatos (o aquecimento é necessário), arsenitos, cromatos, oxalatos, tartaratos e silicatos dão uma reação análoga, com alguma variação na cor do precipitado. Todos devem ser removidos, antes de efetuar o ensaio.

Coloque 1 ml da solução de teste num tubo de ensaio semimicro e

adicione 1 ml de reagente. Produz-se um precipitado amarelo em poucos minutos. Às vezes, é necessário aquecer suavemente (banho-maria).

Concentração limite: 1 em 20 000.

O reagente é preparado dissolvendo 4,0 g de molibdato de amônio pulverizado, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, em 20 ml de água e adicionando, com agitação, uma solução de 0,1 g de sulfato de quinina em 80 ml de ácido nítrico concentrado.

IV.29 PIROFOSFATOS, $P_2O_7^{4-}$, E METAFOSFATOS, PO_3^-. O pirofosfato de sódio é preparado aquecendo hidrogenofosfato dissódico:

$$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

Este é o sal normal. Conhecem-se sais ácidos, por exemplo, $Na_2H_2P_2O_7$.

O metafosfato de sódio (polímero) pode ser preparado aquecendo o sal microcósmico ou o dihidrogenofosfato de sódio:

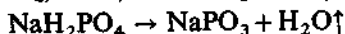
$$Na(NH_4)HPO_4 \rightarrow NaPO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$
$$NaH_2PO_4 \rightarrow NaPO_3 + H_2O\uparrow$$

Vários metafosfatos são conhecidos e estes podem ser considerados como derivados do ácido polímero $(HPO_3)_n$, isto é, ácido polimetafosfórico.

Tabela IV.1 Reações de orto, piro e metafosfatos

Reagente	Ortofosfato	Pirofosfato	Metafosfato
1. Solução de nitrato de prata.	Precipitado amarelo, solúvel em HNO_3 diluído e em solução de NH_3 diluída.	Precipitado branco, solúvel em HNO_3 diluído e em solução de NH_3 diluída; escassamente solúvel em ácido acético diluído.	Precipitado branco (separado lentamente), solúvel em HNO_3 diluído, em solução de NH_3 diluída e em ácido acético diluído.
2. Albumina e ácido acético diluído.	Nenhuma coagulação.	Nenhuma coagulação.	Coagulação.
3. Solução de sulfato de cobre.	Precipitado azul-pálido.	Precipitado de cor azul muito pálida.	Nenhum precipitado.
4. Mistura magnesiana ou reagente $Mg(NO_3)_2$.	Precipitado branco, insolúvel em excesso de reagente.	Precipitado branco, solúvel em excesso de reagente, mas reprecipitado por ebulição.	Nenhum precipitado, nem mesmo por ebulição.
5. Solução de acetato de cádmio e ácido acético diluído.	Nenhum precipitado.	Precipitado branco.	Nenhum precipitado.
6. Solução de sulfato de zinco.	Precipitado branco, solúvel em ácido acético diluído.	Precipitado branco, insolúvel em ácido acético diluído; solúvel em solução de NH_3 diluída, produzindo um precipitado branco por ebulição.	Precipitado branco, por aquecimento; solúvel em ácido acético diluído.

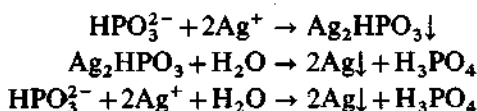
O "calgon", usado para amolecer a água, é provavelmente $(NaPO_3)_6$ ou $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$.

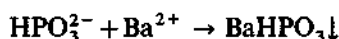
Os piro e metafosfatos dão o ensaio de molibdato de amônio por aquecimento durante certo tempo; isso é devido, sem dúvida, à sua conversão inicial na solução em ortofosfatos. As principais diferenças entre o orto, piro e metafosfatos figuram na Tabela IV.1. O estudante deve efetuar todos esses ensaios. Para o estudo dessas reações, empregue soluções de pirofosfato de sódio e metafosfato de sódio recém-preparadas.

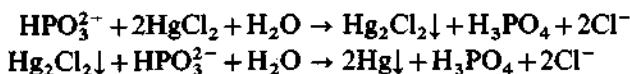
IV.30 FOSFITOS, HPO_3^{2-}. *Solubilidade.* Os fosfitos de metais alcalinos são solúveis em água; todos os outros fosfitos metálicos são insolúveis em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de fosfito de sódio, $Na_2HPO_3 . 5H_2O$, recém-preparada.

1. Solução de nitrato de prata: precipitado branco de fosfito de prata, Ag_2HPO_3, que a frio passa rapidamente a prata metálica preta. O aquecimento com soluções diluídas é necessário. Adicionando o reagente a uma solução aquecida de um fosfito, obtém-se imediatamente um precipitado preto de prata metálica:

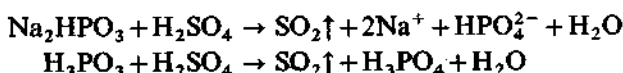
$$HPO_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2HPO_3\downarrow$$
$$Ag_2HPO_3 + H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + H_3PO_4$$
$$HPO_3^{2-} + 2Ag^+ + H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + H_3PO_4$$

2. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de fosfito de bário, $BaHPO_3$, solúvel em ácidos diluídos:

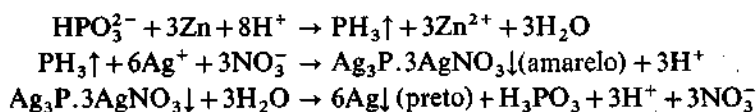
$$HPO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaHPO_3\downarrow$$

3. Solução de cloreto de mercúrio (II): precipitado branco de calomelano a frio; aquecendo com excesso de solução de fosfito, produz-se mercúrio metálico cinza:

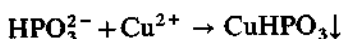
$$HPO_3^{2-} + 2HgCl_2 + H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + H_3PO_4 + 2Cl^-$$
$$Hg_2Cl_2\downarrow + HPO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2Hg\downarrow + H_3PO_4 + 2Cl^-$$

Note que o $HgCl_2$ e o H_3PO_4 são praticamente não dissociados.

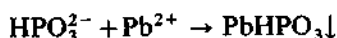
4. Solução de permanganato de potássio: nenhuma reação a frio com uma solução acidificada com ácido acético, mas descora por aquecimento.

5. Ácido sulfúrico concentrado: nenhuma reação a frio com o sal sólido, mas desprende dióxido de enxofre por aquecimento:

$$Na_2HPO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2\uparrow + 2Na^+ + HPO_4^{2-} + H_2O$$
$$H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2\uparrow + H_3PO_4 + H_2O$$

6. Zinco e ácido sulfúrico diluído: os fosfitos são reduzidos pelo hidrogênio nascente a fosfina, PH_3, que pode ser identificada como descrito no ensaio de Gutzeit na Seção **III.14**; o papel de nitrato de prata mancha-se primeiro de amarelo e depois de preto:

$$HPO_3^{2-} + 3Zn + 8H^+ \rightarrow PH_3\uparrow + 3Zn^{2+} + 3H_2O$$
$$PH_3\uparrow + 6Ag^+ + 3NO_3^- \rightarrow Ag_3P.3AgNO_3\downarrow\text{(amarelo)} + 3H^+$$
$$Ag_3P.3AgNO_3\downarrow + 3H_2O \rightarrow 6Ag\downarrow\text{ (preto)} + H_3PO_3 + 3H^+ + 3NO_3^-$$

7. *Solução de sulfato de cobre:* precipitado azul-claro de fosfito de cobre, $CuHPO_3$; o precipitado dissolve-se simplesmente, quando é fervido com ácido acético (cf. hipofosfitos, Seção **IV.31**):

$$HPO_3^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow CuHPO_3\downarrow$$

8. *Solução de acetato de chumbo:* precipitado branco, insolúvel em ácido acético:

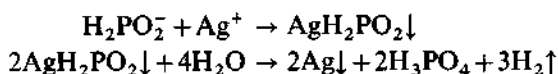
$$HPO_3^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbHPO_3\downarrow$$

9. *Ação do calor:* desprende-se fosfina inflamável e produz-se uma mistura de fosfatos:

$$8Na_2HPO_3 \rightarrow 2PH_3\uparrow + 4Na_3PO_4 + Na_4P_2O_7 + H_2O$$

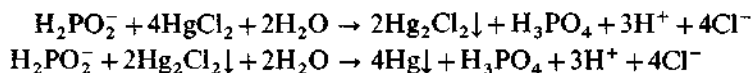
IV.31 HIPOFOSFITOS, $H_2PO_2^-$ *Solubilidade.* Todos os hipofosfitos são solúveis em água.

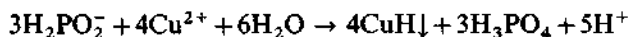
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de hipofosfito de sódio $NaH_2PO_2.H_2O$, recém-preparada.

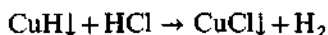
1. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de hipofósfito de prata, AgH_2PO_2, que é lentamente reduzido a prata a uma temperatura ambiente, mas muito rapidamente por aquecimento, desprendendo simultaneamente hidrogênio:

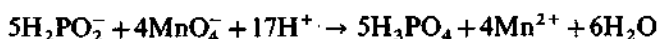
$$H_2PO_2^- + Ag^+ \rightarrow AgH_2PO_2\downarrow$$
$$2AgH_2PO_2\downarrow + 4H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + 2H_3PO_4 + 3H_2\uparrow$$

2. *Solução de cloreto de bário:* nenhum precipitado.

3. *Solução de cloreto de mercúrio (II):* precipitado branco de calomelano a frio, convertido por aquecimento em mercúrio metálico de cor cinza:

$$H_2PO_2^- + 4HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2Hg_2Cl_2\downarrow + H_3PO_4 + 3H^+ + 4Cl^-$$
$$H_2PO_2^- + 2Hg_2Cl_2\downarrow + 2H_2O \rightarrow 4Hg\downarrow + H_3PO_4 + 3H^+ + 4Cl^-$$

4. *Solução de sulfato de cobre:* nenhum precipitado a frio, mas precipita hidreto de cobre (I) vermelho por aquecimento:

$$3H_2PO_2^- + 4Cu^{2+} + 6H_2O \rightarrow 4CuH\downarrow + 3H_3PO_4 + 5H^+$$

Quando aquecido com ácido clorídrico concentrado, o precipitado decompõe-se em precipitado branco de cloreto de cobre (I) e hidrogênio:

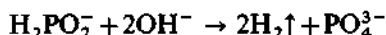
$$CuH\downarrow + HCl \rightarrow CuCl\downarrow + H_2$$

5. *Solução de permanganato de potássio:* a frio, torna-se imediatamente incolor:

$$5H_2PO_2^- + 4MnO_4^- + 17H^+ \rightarrow 5H_3PO_4 + 4Mn^{2+} + 6H_2O$$

6. Ácido sulfúrico concentrado: reduzido a dióxido de enxofre pelo sal sólido por aquecimento:

$$NaH_2PO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2SO_2\uparrow + H_3PO_4 + 3H^+ + Na^+ + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Enxofre elementar também pode ser formado durante o processo.

7. Solução de hidróxido de sódio concentrado: desprende-se hidrogênio, formando íons fosfato por aquecimento:

$$H_2PO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2H_2\uparrow + PO_4^{3-}$$

8. Zinco e ácido sulfúrico diluído: desprende-se fosfina inflamável (veja fosfitos, Seção **IV.30**, reação 6).

9. Solução de molibdato de amônio: reduzido a "azul-de-molibdênio" em solução acidificada com ácido sulfúrico diluído (diferença do fosfito).

10. Ação do calor: desprende-se fosfina e produz-se um pirofosfato:

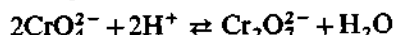
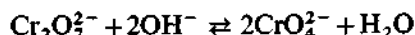
$$4NaH_2PO_2 \rightarrow Na_4P_2O_7 + 2PH_3\uparrow + H_2O$$

IV.32 ARSENITOS, AsO_3^{3-}, E ARSENIATOS, AsO_4^{3-}. Veja arsênio, Seções **III.12** e **III.13**.

IV.33 CROMATOS, CrO_4^{2-}, E DICROMATOS, $Cr_2O_7^{2-}$. Os cromatos metálicos são usualmente sólidos coloridos, produzindo soluções amarelas quando solúveis em água. Na presença de ácidos minerais diluídos, isto é, de íons hidrogênio, os cromatos são convertidos em dicromatos. Estes produzem soluções aquosas de cor vermelho-laranja. A transformação inversa é produzida por álcalis, isto é, por íons hidroxila:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ou

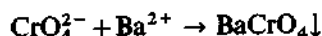
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

As reações também podem ser expressas como:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Solubilidade: os cromatos dos metais alcalinos e de cálcio e magnésio são solúveis em água; o cromato de estrôncio é escassamente solúvel. A maioria dos outros cromatos metálicos é insolúvel em água. Os dicromatos de sódio, potássio e amônio são solúveis em água.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de cromato de potássio, K_2CrO_4, ou dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$.

1. Solução de cloreto de bário: precipitado amarelo-pálido de cromato de bário, $BaCrO_4$, insolúvel em água e em ácido acético, mas solúvel em ácidos minerais diluídos (para explicação, veja Seção **I.28**):

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

Os íons dicromato produzem o mesmo precipitado, mas, como se forma um ácido forte, a precipitação é somente parcial:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

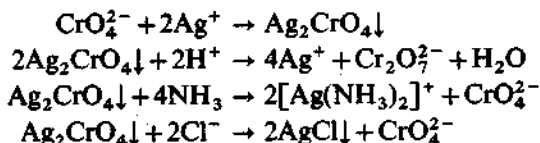
Se hidróxido de sódio (ou acetato de sódio) for adicionado, a precipitação torna-se quantitativa.

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado marrom avermelhado de cromato de prata, Ag_2CrO_4, com uma solução de um cromato. O precipitado é solúvel em ácido nítrico diluído e em solução de amônia, mas insolúvel em ácido acético. O ácido clorídrico converte o precipitado em cloreto de prata (branco):

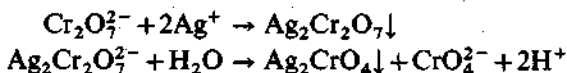
$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

$$2Ag_2CrO_4\downarrow + 2H^+ \rightarrow 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

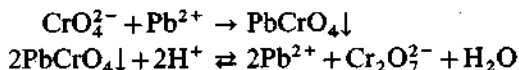
$$Ag_2CrO_4\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CrO_4^{2-}$$

$$Ag_2CrO_4\downarrow + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl\downarrow + CrO_4^{2-}$$

Com solução concentrada de um dicromato, forma-se um precipitado marrom avermelhado de dicromato de prata, $Ag_2Cr_2O_7$; este passa, por ebulição com água, a cromato de prata menos solúvel:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2Cr_2O_7\downarrow$$

$$Ag_2Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + CrO_4^{2-} + 2H^+$$

3. *Solução de acetato de chumbo:* precipitado amarelo de cromato de chumbo, $PbCrO_4$, insolúvel em ácido acético, mas solúvel em ácido nítrico diluído:

$$CrO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$

$$2PbCrO_4\downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

O precipitado é solúvel em solução de hidróxido de sódio; o ácido acético reprecipita o cromato de chumbo proveniente dessas soluções.

A solubilidade na solução de hidróxido de sódio é devida à formação do íon complexo solúvel tetrahidroxiplumbato (II), que reduz a concentração do íon Pb^{2+} a um grau tal que o produto de solubilidade do cromato de chumbo não é excedido e, conseqüentemente, este último se dissolve (cf. Seção **I.28**):

$$PbCrO_4\downarrow + 4OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

4. *Peróxido de hidrogênio:* se uma solução ácida de um cromato é tratada com peróxido de hidrogênio, obtém-se uma solução azul intensa de pentóxido de cromo (cf. cromo, Seção **III.24**, reação 8b). A solução azul é muito instável e decompõe-se rapidamente, produzindo oxigênio e uma solução verde de um sal de cromo (III). O composto azul é solúvel em álcool amílico e também em acetato de amila e em éter etílico, e pode ser extraído das soluções aquosas por estes solventes para produzir soluções um pouco mais estáveis; recomenda-se o álcool amílico. O éter etílico (éter sulfúrico) não é recomendado para uso dos estudantes em geral, devido a seu elevado grau de inflamabilidade e também porque freqüentemente acumula peróxido, após um curto período de estocagem, o qual pode interferir. Os peróxidos podem ser removidos do éter etílico, agitando com uma solução concentrada de um sal de ferro (II) ou com sulfito de sódio.

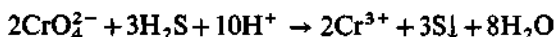
A coloração azul é atribuída à presença do pentóxido de cromo, CrO_5:

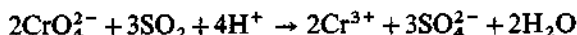
$$CrO_4^{2-} + 2H^+ + 2H_2O_2 \rightarrow CrO_5 + 3H_2O$$

A estabilidade melhorada nas soluções de álcool amílico, éter etc. é devida à formação de complexos com tais compostos contendo oxigênio.

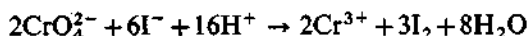
Acidifique ligeiramente uma solução fria de um cromato com ácido sulfúrico diluído ou ácido nítrico diluído, adicione 1-2 ml de álcool amílico e 1 ml de uma solução de peróxido de hidrogênio, gota a gota, a 10 volumes (3%), agitando após cada adição: a camada orgânica torna-se azul. O pentóxido de cromo é mais estável abaixo de 0°C do que à temperatura ambiente do laboratório.

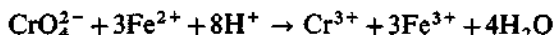
5. *Sulfeto de hidrogênio:* uma solução ácida de um cromato é reduzida por este reagente a uma solução verde de íons cromo (III), acompanhada de separação de enxofre: [1]

$$2CrO_4^{2-} + 3H_2S + 10H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 8H_2O$$

6. *Redução de cromatos e dicromatos:* *a*) o dióxido de enxofre, na presença de ácido mineral diluído, reduz os cromatos ou dicromatos:

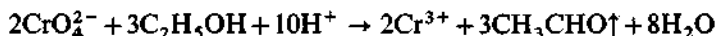
$$2CrO_4^{2-} + 3SO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 2H_2O$$

A solução torna-se verde, devido à formação de íons cromo (III).

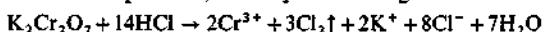
b) O iodeto de potássio, na presença de ácido mineral diluído, pode ser usado como um redutor. A cor da solução torna-se marrom ou azulada, de acordo com as quantidades de íons iodo e cromo (III), que são formados na reação:

$$2CrO_4^{2-} + 6I^- + 16H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O$$

c) O sulfato de ferro (II), na presença de ácido mineral, reduz os cromatos ou dicromatos facilmente:

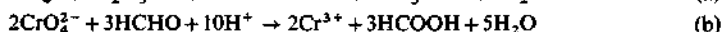
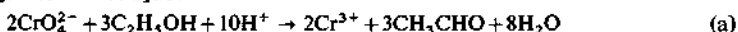
$$CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

d) O etanol, na presença de ácido mineral, reduz os cromatos ou dicromatos lentamente a frio, mas rapidamente, se a solução for aquecida:

$$2CrO_4^{2-} + 3C_2H_5OH + 10H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO\uparrow + 8H_2O$$

---

1. Em análise qualitativa, a produção de enxofre na redução de cromatos pode ser incômoda, pois o precipitado é quase coloidal e dificilmente poderá ser filtrado. Adicionando algumas tiras de papel de filtro à mistura e fervendo, o precipitado coagula e pode ser facilmente filtrado. Alternativamentte, antes de usar o sulfeto de hidrogênio, os cromatos podem ser reduzidos, aquecendo a substância sólida com ácido clorídrico concentrado, evaporando a maior parte do ácido e então diluindo com água. Com o dicromato de potássio, a reação é a seguinte:

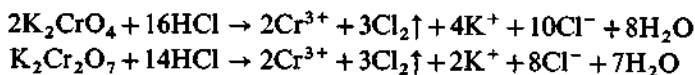
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 2K^+ + 8Cl^- + 7H_2O$$

O cloro gasoso deve ser removido da mistura; isso é feito durante a evaporação. Métodos mais fáceis para reduzir cromatos também são disponíveis. Assim, aquecendo com ácido clorídrico e álcool (a) ou ácido clorídrico e solução de formaldeído a 10% (b), consegue-se a redução:

$$2CrO_4^{2-} + 3C_2H_5OH + 10H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3CH_3CHO + 8H_2O \quad (a)$$

$$2CrO_4^{2-} + 3HCHO + 10H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3HCOOH + 5H_2O \quad (b)$$

Na reação (a), o aldeído acético, que é formado, pode reduzir o cromato e formar ácido acético. A reação é análoga para (b). O emprego de dióxido de enxofre não é recomendado, pois o ácido sulfúrico formado precipitará o chumbo, estrôncio e bário, se estes metais estiverem presentes.

O odor do aldeído acético (CH_3CHO) é facilmente observado, se a mistura for aquecida.

7. Redução de cromatos ou dicromatos sólidos com ácido clorídrico concentrado: aquecendo um cromato ou dicromato sólido com ácido clorídrico concentrado, desprende-se cloro, produzindo uma solução contendo íons cromo (III):

$$2K_2CrO_4 + 16HCl \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 4K^+ + 10Cl^- + 8H_2O$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2\uparrow + 2K^+ + 8Cl^- + 7H_2O$$

Se a solução for evaporada até quase a secura (para remover o cloro), após a diluição, os íons cromo (III) podem ser testados na solução (cf. Seção **III.24**).

8. Ácido sulfúrico concentrado e um cloreto: veja teste do cloreto de cromila na Seção **IV.14**, reação 5; também Seção **IV.45**, reação 5.

9. Reagente difenilcarbazida: a solução é acidificada com ácido sulfúrico diluído ou ácido acético diluído e adiciona-se 1-2 ml do reagente. Produz-se uma intensa coloração vermelha. Com pequenas quantidades de cromato, a solução colore-se de violeta.

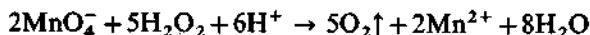
Maiores detalhes do emprego do reagente como ensaio de toque são dados na Seção **III.24**, reação 8c.

10. Ensaio do ácido cromotrópico: uma coloração vermelha, melhor observada sob uma fonte luminosa, é dada por cromatos. Para detalhes, veja cromo, Seção **III.24**, reação 8d.

IV.34 PERMANGANATOS, MnO_4^-. *Solubilidade.* Todos os permanganatos são solúveis em água, formando soluções de cor violeta avermelhado.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,02M de permanganato de potássio, $KMnO_4$.

1. Peróxido de hidrogênio: a adição deste reagente a uma solução de permanganato de potássio, acidificada com ácido sulfúrico diluído, resulta na descoloração e na liberação de oxigênio puro, porém úmido:

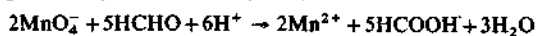
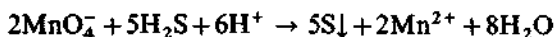
$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

2. Redução de permanganatos: em soluções ácidas, a redução prossegue até a formação de íons manganês (II) incolores. Os seguintes agentes redutores podem ser usados:

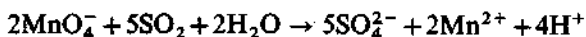
a) Sulfeto de hidrogênio: na presença de ácido sulfúrico diluído, a solução descora e precipita enxofre: [1]

---

1. Para evitar a produção de enxofre pela redução do permanganato de potássio por sulfeto de hidrogênio em análise qualitativa sistemática, a solução pode ser reduzida com uma solução de formaldeído, ou a substância sólida pode ser fervida com ácido clorídrico concentrado. O emprego de dióxido de enxofre não é recomendável (veja nota de rodapé da Seção **IV.33**, reação 5).

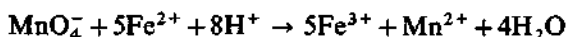
$$2MnO_4^- + 5HCHO + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5HCOOH + 3H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow 5S\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

b) Dióxido de enxofre: na presença de ácido sulfúrico, reduz o permanganato instantaneamente:

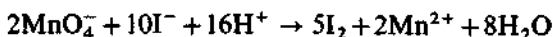
$$2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Também pode ser formado ditionato ($S_2O_6^{2-}$) nessa reação, sendo a quantidade dependente das condições da experiência:

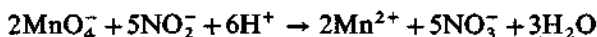
$$2MnO_4^- + 6SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + S_2O_6^{2-} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$

c) Sulfato de ferro (II): na presença de ácido sulfúrico, reduz o permanganato a manganês (II). A solução torna-se amarela, devido à formação de íons ferro (III):

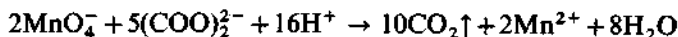
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

A cor amarela desaparece, se o ácido fosfórico, ou fluoreto de potássio, for adicionado; eles formam complexos incolores com o ferro (III).

d) Iodeto de potássio: na presença de ácido sulfúrico, reduz o permanganato com formação de iodo:

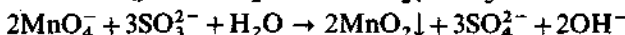
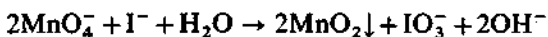
$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

e) Nitrito de sódio: na presença de ácido sulfúrico, reduz o permanganato com formação de íons nitrato:

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Algumas reações paralelas também ocorrem e a mistura tem um odor de óxido de nitrogênio.

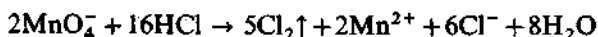
f) Ácido oxálico: na presença de ácido sulfúrico, produz dióxido de carbono:

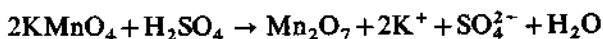
$$2MnO_4^- + 5(COO)_2^{2-} + 16H^+ \rightarrow 10CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Essa reação é lenta à temperatura ambiente, mas se torna rápida a 60°C. Os íons manganês (II) catalisam a reação; assim, a reação é *autocatalítica*; uma vez que os íons manganês (II) são formados, ela se torna cada vez mais rápida.

Em soluções alcalinas, o permanganato é descorado, mas o dióxido de manganês é precipitado. Na presença de solução de hidróxido de sódio, o iodeto de potássio é convertido em iodato de potássio, e a solução de sulfito de sódio, por ebulição, em sulfato de sódio:

$$2MnO_4^- + I^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + IO_3^- + 2OH^-$$
$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Essas reações indicam que o permanganato é mais fortemente oxidante em meio alcalino que em soluções ácidas (cf. Tabela I.18).

3. *Ácido clorídrico concentrado:* todos os permanganatos, por ebulição com ácido clorídrico concentrado, desprendem cloro:

$$2MnO_4^- + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 6Cl^- + 8H_2O$$

4. *Ácido sulfúrico concentrado* (GRANDE PERIGO): os permanganatos dissolvem-se neste reagente para produzir uma solução verde, que contém heptóxido de manganês (anidrido permangânico), Mn_2O_7; a solução está sujeita a explodir espontaneamente a uma temperatura média e uma explosão muito violenta pode ocorrer por aquecimento. O estudante deve ser advertido para não efetuar esse experimento, exceto com diminutas quantidades de materiais (não mais que 0,05 g) e somente sob a supervisão direta do professor. É melhor não realizar a experiência.

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + 2K^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

5. *Solução de hidróxido de sódio:* aquecendo uma solução de permanganato de potássio com solução de hidróxido de sódio produz-se uma solução verde de manganato de potássio com desprendimento de oxigênio. Quando a solução de manganato é derramada sobre um grande volume de água ou é acidificada com ácido sulfúrico diluído, a cor púrpura do permanganato de potássio reaparece, precipitando dióxido de manganês:

$$4MnO_4^- + 4OH^- \rightarrow 4MnO_4^{2-} + O_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4OH^-$$

Esta última reação é, na verdade, uma *desproporcionação,* pois o manganês (VI) é parcialmente oxidado a manganês (VII) e em parte reduzido a manganês (IV).

Produz-se um manganato, quando um composto de manganês é fundido com nitrato de potássio e carbonato de sódio (veja Seção **III.28**, ensaios por via seca).

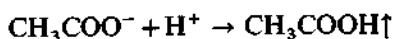
6. *Ação do calor:* aquecendo o permanganato de potássio em um tubo de ensaio, desprende-se oxigênio puro, deixando um resíduo preto de manganato de potássio K_2MnO_4 e dióxido de manganês. Extraindo com um pouco de água e filtrando, obtém-se uma solução de manganato de potássio:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

IV.35 ACETATOS, CH_3COO^-. *Solubilidade.* Todos os acetatos normais, com exceção dos acetatos de prata e mercúrio (I) que são escassamente solúveis, são facilmente solúveis em água. Alguns acetatos básicos, por exemplo, de ferro, alumínio e cromo, são insolúveis em água. O ácido livre, CH_2COOH, é um líquido incolor com um odor penetrante, ponto de ebulição a 117°C, ponto de fusão a 17°C e é miscível com água em todas as proporções; tem ação corrosiva sobre a pele.

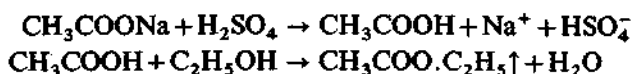
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 2M de acetato de sódio, $CH_3COONa.3H_2O$.

1. *Ácido sulfúrico diluído:* por aquecimento, desprende-se ácido acético, reconhecido por seu odor semelhante a vinagre:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH\uparrow$$

2. *Ácido sulfúrico concentrado:* por aquecimento, desprende-se ácido acético juntamente com dióxido de enxofre; este último tende a mascarar o odor penetrante do vapor de ácido acético concentrado. O ensaio com ácido sulfú-

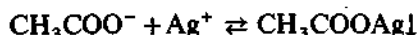
rico diluído, no qual o vapor do ácido acético é diluído no vapor de água, é, portanto, preferível como um ensaio para acetato.

3. *Etanol e ácido sulfúrico concentrado:* tratando 1 g de acetato sólido com 1 ml de ácido sulfúrico concentrado e 2-3 ml de etanol em um tubo de ensaio, e aquecendo suavemente por vários minutos, forma-se acetato de etila, $CH_3COO.C_2H_5$, que é reconhecido por seu odor agradável de frutas. Esfriando e diluindo com água sobre um vidro de relógio, a fragrância será mais facilmente detectada:

$$CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + HSO_4^-$$
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COO.C_2H_5\uparrow + H_2O$$

(Na segunda reação, o ácido sulfúrico atua como um agente desidratante.)

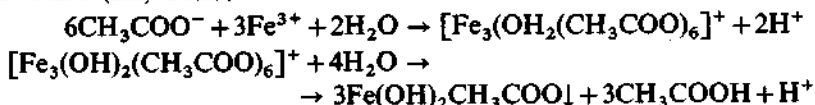
É preferível usar o álcool isoamílico, porque o odor resultante do acetato isoamílico é mais facilmente distinguível do odor do álcool empregado que o produzido pelo etanol. É melhor fazer um teste paralelo com um acetato conhecido e comparar o odor dos dois produtos.

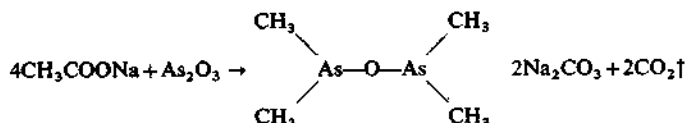
4. *Solução de nitrato de prata:* produz-se um precipitado branco, cristalino, de acetato de prata em soluções concentradas a frio. O precipitado é mais solúvel em água fervendo (10,4 g ℓ^{-1} a 30°C e 25,2 g ℓ^{-1} a 80°C) e facilmente solúvel em solução de amônia diluída:

$$CH_3COO^- + Ag^+ \rightleftarrows CH_3COOAg\downarrow$$

Aquecendo a mistura, o precipitado redissolve-se sem a formação de precipitado preto de prata metálica (distinção dos íons formiato).

5. *Solução de cloreto de bário, cloreto de cálcio ou cloreto de mercúrio (II):* nenhuma mudança na presença de acetatos (distinção dos oxalatos e formiatos).

6. *Solução de cloreto de ferro (III):* coloração vermelha intensa, devido à formação de um íon complexo, $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+$. Por ebulição, a solução vermelha decompõe-se, e forma-se um precipitado marrom avermelhado de ferro (III) básico:

$$6CH_3COO^- + 3Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow [Fe_3(OH_2(CH_3COO)_6]^+ + 2H^+$$
$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+ + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 3CH_3COOH + H^+$$

7. *Reação de óxido de cacodilo:* se um acetato seco, de sódio ou de potássio, é aquecido em um tubo de calcinação ou tubo de ensaio com uma pequena quantidade de óxido de arsênio (III), produz-se um odor extremamente nauseante de óxido de cacodilo. Todos os compostos de cacodilo são altamente VENENOSOS; o experimento deve, portanto, ser realizado em escala muito pequena e de preferência numa capela. Misture não mais que 0,2 g de acetato de sódio com 0,2 g de óxido de arsênio (III) em um tubo de calcinação e aqueça; observe que um odor extremamente desagradável é produzido:

$$4CH_3COONa + As_2O_3 \rightarrow (CH_3)_2As{-}O{-}As(CH_3)_2 \quad 2Na_2CO_3 + 2CO_2\uparrow$$

8. *Ensaio de nitrato de lantânio:* trate 0,5 ml da solução de acetato com 0,5

ml de solução de nitrato de lantânio 0,1M, adicione 0,5 ml de solução de iodo e algumas gotas de solução de amônia diluída e aqueça lentamente até o ponto de ebulição. Produz-se uma cor azul, que é provavelmente devida à adsorção do iodo pelo acetato básico de lantânio. Esta reação proporciona um ensaio extremamente sensível para um acetato.

Os sulfatos e fosfatos interferem, mas podem ser removidos por precipitação com solução de nitrato de bário antes de aplicar o teste. Os propianatos dão uma reação semelhante.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste sobre uma placa de toque com 1 gota de solução de nitrato de lantânio 0,1M e 1 gota de iodo 0,005M. Adicione 1 gota de solução de amônia M. Em poucos minutos, surgirá um anel azul a marrom azulado ao redor da gota da solução de amônia.

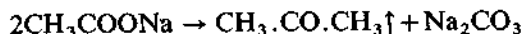
Sensibilidade: 50 μg de CH_3COO^-. *Concentração limite:* 1 em 2 000.

9. *Formação do índigo:* o ensaio depende da conversão da acetona, formada pela destilação seca dos acetatos, em índigo (veja reação 10). Nenhum outro ácido graxo dá este teste, mas a sensibilidade é reduzida em sua presença.

Misture a amostra sólida com carbonato de cálcio ou, alternativamente, evapore 1 gota da solução de teste até a secura com carbonato de cálcio; ambas as operações devem ser efetuadas no tubo de vidro duro da Fig. II.58. Cubra a extremidade aberta do tubo com uma tira de papel de filtro quantitativo, umedecido com uma solução recém-preparada de *o*-nitrobenzaldeído em hidróxido de sódio 2M, e mantenha o papel em seu lugar com uma pequena tampa de vidro ou um pequeno vidro de relógio. Introduza o tubo no orifício de uma lâmina de asbesto ou de uralita e aqueça o tubo suavemente. Desprende-se acetona que colore o papel de azul ou verde azulado. Para pequenas quantidades de acetatos, é melhor remover o papel de filtro depois da reação e tratá-lo com 1 gota de ácido clorídrico diluído; a cor amarela original do papel é assim descorada, e a cor azul do índigo torna-se mais facilmente evidente.

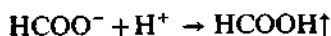
Sensibilidade: 60 μg de CH_3COO^-

10. *Ação do calor:* todos os acetatos se decompõem por calcinação, produzindo acetona, $CH_3.CO.CH_3$, altamente inflamável, e um resíduo que consiste em carbonatos no caso de acetatos alcalinos, em óxidos no caso de acetatos de metais alcalino-terrosos e pesados, e em metais no caso dos acetatos de prata e metais nobres. Efetue a experiência em um tubo de calcinação com acetato de sódio e de chumbo:

$$2CH_3COONa \rightarrow CH_3.CO.CH_3\uparrow + Na_2CO_3$$

IV.36 FORMIATOS, $HCOO^-$. *Solubilidade.* Com exceção dos sais de chumbo, prata e mercúrio (I), que são apenas escassamente solúveis, a maioria dos formiatos é solúvel em água. O ácido livre HCOOH é um líquido de cheiro penetrante (ponto de ebulição 100,5°C e ponto de fusão 8°C), miscível com a água em qualquer proporção, produzindo empolamento, quando em contato com a pele.

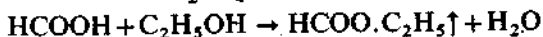
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução M de formiato de sódio, HCOONa.

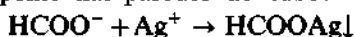
1. *Ácido sulfúrico diluído:* libera ácido fórmico, cujo odor penetrante pode ser detectado por aquecimento da mistura:

$$HCOO^- + H^+ \rightarrow HCOOH\uparrow$$

2. *Ácido sulfúrico concentrado:* desprende-se monóxido de carbono (ALTAMENTE VENENOSO) por aquecimento. O gás deve ser queimado, obtendo-se uma chama azul característica. O ensaio pode ser efetuado com êxito, usando formiato de sódio sólido:

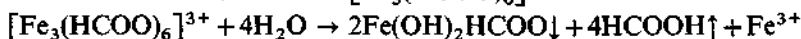
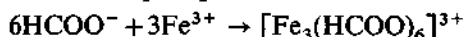
$$HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow CO\uparrow + Na^+ + HSO_4^- + H_2O$$

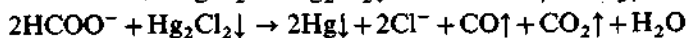
3. *Etanol e ácido sulfúrico concentrado:* por aquecimento, exala um odor agradável, devido ao formiato de etila (veja acetatos, Seção **IV.35**, reação 3):

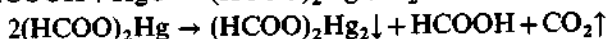
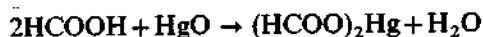
$$HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow HCOOH + Na^+ + HSO_4^-$$
$$HCOOH + C_2H_5OH \rightarrow HCOO.C_2H_5\uparrow + H_2O$$

4. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de formiato de prata em soluções neutras, lentamente reduzido à temperatura ambiente e mais rapidamente por aquecimento, formando um precipitado preto de prata (distinção do acetato). Com soluções muito diluídas, a prata pode ser depositada como um espelho nas paredes do tubo:

$$HCOO^- + Ag^+ \rightarrow HCOOAg\downarrow$$
$$2HCOOAg\downarrow \rightarrow 2Ag\downarrow + HCOOH + CO_2\uparrow$$

5. *Solução de cloreto de bário ou cloreto de cálcio:* nenhuma alteração (distinção dos oxalatos).

6. *Cloreto de ferro (III):* produz-se uma coloração vermelha em soluções praticamente neutras, devido ao complexo $[Fe_3(HCOO)_6]^{3+}$; a cor desaparece pela ação do ácido clorídrico. Se a solução vermelha for diluída e fervida, formar-se-á um precipitado marrom de formiato básico de ferro (III):

$$6HCOO^- + 3Fe^{3+} \rightarrow [Fe_3(HCOO)_6]^{3+}$$
$$[Fe_3(HCOO)_6]^{3+} + 4H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2HCOO\downarrow + 4HCOOH\uparrow + Fe^{3+}$$

7. *Solução de cloreto de mercúrio (II):* por aquecimento, produz um precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) (calomelano); este passa a mercúrio metálico cinza, na presença de excesso de solução de formiato (distinção do acetato):

$$2HCOO^- + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2Cl^- + CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$2HCOO^- + Hg_2Cl_2\downarrow \rightarrow 2Hg\downarrow + 2Cl^- + CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

8. *Ensaio de formiato de mercúrio (II):* é necessário ácido fórmico livre para este ensaio. A solução de formiato de sódio deve ser acidificada com ácido sulfúrico diluído e agitada vigorosamente com uma pequena quantidade de óxido de mercúrio (II). A solução deve então ser filtrada. O filtrado, quando fervido, dá momentaneamente um precipitado branco de formiato de mercúrio (I), mas logo se torna um precipitado cinza de mercúrio metálico:

$$2HCOOH + HgO \rightarrow (HCOO)_2Hg + H_2O$$
$$2(HCOO)_2Hg \rightarrow (HCOO)_2Hg_2\downarrow + HCOOH + CO_2\uparrow$$
$$(HCOO)_2Hg_2\downarrow \rightarrow 2Hg\downarrow + HCOOH + CO_2\uparrow$$

Em tais circunstâncias, o ácido fórmico e o formiato de mercúrio (II) são quase completamente não dissociados.

9. Ensaio de formaldeído—ácido cromotrópico: o ácido fórmico, H.COOH, é reduzido a formaldeído, H.CHO, pelo magnésio e ácido clorídrico. O formaldeído é identificado por sua reação com o ácido cromotrópico (veja Seção **III.24**, reação 8d) em ácido sulfúrico forte, aparecendo uma coloração rosa-violeta. Outros aldeídos alifáticos não dão a coloração violeta.

Coloque 1-2 gotas da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro, adicione 1-2 gotas de ácido clorídrico, seguido de magnésio em pó até que cesse a liberação de gás. Introduza 3 ml de ácido sulfúrico (3 volumes de ácido + 2 volumes de água) e um pouco do ácido cromotrópico sólido e aqueça a 60°C. Aparece uma coloração rosa-violeta em poucos minutos.

Sensibilidade: 1,5 μg de H.COOH. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

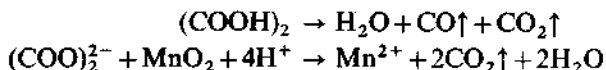
10. Ação do calor: a calcinação cautelosa dos formiatos de metais alcalinos produz os oxalatos correspondentes (veja Seção **IV.37**) e hidrogênio:

$$2HCOONa \rightarrow (COO)_2Na_2 + H_2\uparrow$$

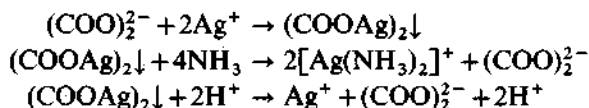
IV.37 OXALATOS, $(COO)_2^{2-}$. *Solubilidade.* Os oxalatos de metais alcalinos e de ferro (II) são solúveis em água; todos os outros oxalatos são insolúveis ou escassamente solúveis em água. Eles são todos solúveis em ácidos diluídos. Alguns oxalatos se dissolvem em solução concentrada de ácido oxálico em virtude da formação de oxalatos solúveis ácidos ou compostos. O ácido oxálico (um ácido dibásico) é um sólido cristalino, incolor, $(COOH)_2.2H_2O$, tornando-se anidro por aquecimento a 110°C; é facilmente solúvel em água (111 g ℓ^{-1} a 20°C).

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de oxalato de sódio $(COONa)_2$ ou oxalato de amônio $(COONH_4)_2.H_2O$.

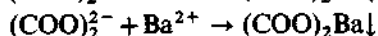
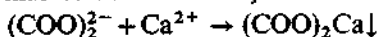
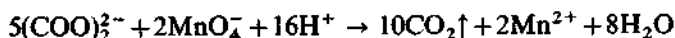
1. Ácido sulfúrico concentrado: ocorre a decomposição de todos os oxalatos sólidos com desprendimento de monóxido de carbono e dióxido de carbono; este último pode ser detectado passando o gás através da água de cal (distinção do formiato) e queimando o monóxido na boca do tubo. Com ácido sulfúrico diluído, não ocorre nenhuma ação visível; na presença de dióxido de manganês, entretanto, desprende-se dióxido de carbono:

$$(COOH)_2 \rightarrow H_2O + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$
$$(COO)_2^{2-} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

(o ácido sulfúrico atua como um agente desidratante.)

2. Solução de nitrato de prata: precipitado branco, floculento, de oxalato de prata escassamente solúvel em água, mas solúvel em solução de amônia e em ácido nítrico diluído:

$$(COO)_2^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow (COOAg)_2\downarrow$$
$$(COOAg)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + (COO)_2^{2-}$$
$$(COOAg)_2\downarrow + 2H^+ \rightarrow Ag^+ + (COO)_2^{2-} + 2H^+$$

3. Solução de cloreto de cálcio: precipitado branco, cristalino, de oxalato de cálcio proveniente de soluções neutras, insolúvel em ácido acético diluído, ácido oxálico diluído e em solução de oxalato de amônio, mas solúvel em ácido clorídrico e em ácido nítrico diluídos. É o mais insolúvel de todos os oxalatos (0,0067 g ℓ^{-1} a 13°C) e é mesmo precipitado por solução de sulfato de cálcio e ácido acético. A solução de cloreto de bário dá, do mesmo modo,

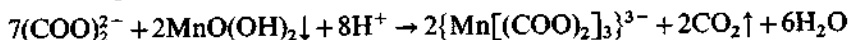
um precipitado branco de oxalato de bário escassamente solúvel em água (0,016 g ℓ^{-1} a 8°C), mas solúvel em soluções de ácidos acético e oxálico:

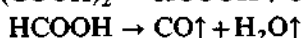
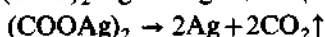
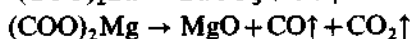
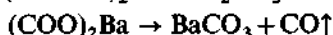
$$(COO)_2^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow (COO)_2Ca\downarrow$$
$$(COO)_2^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow (COO)_2Ba\downarrow$$

4. *Solução de permanganato de potássio:* descora, quando aquecida em solução ácida a 60°-70°C. O descoramento da solução de permanganato é também efetuada por muitos outros compostos orgânicos, mas se o dióxido de carbono desprendido for testado pela reação da água de cal (Seção **IV.2**, reação 1), o ensaio torna-se específico para oxalatos:

$$5(COO)_2^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2\uparrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

5. *Ensaio de resorcinol:* coloque algumas gotas da solução de teste em um tubo de ensaio: adicione várias gotas de ácido sulfúrico diluído e 1-2 grânulos de magnésio em pó. Quando o metal estiver dissolvido, adicione cerca de 0,1 g de resorcinol e agite até dissolver. Esfrie. Derrame cuidadosamente 3-4 ml de ácido sulfúrico concentrado nas paredes do tubo. Forma-se um anel azul na superfície de contato dos dois líquidos. Aquecendo muito suavemente (CUIDADO) a camada de ácido sulfúrico, no fundo do tubo, a cor azul espalha-se para baixo, a partir da interface, e finalmente colore toda a camada de ácido sulfúrico.

Os citratos não interferem. Na presença de tartaratos, obtém-se um anel azul a frio ou por suave aquecimento (compare ensaio análogo em tartaratos na seção seguinte).

6. *Ensaio de sulfato de manganês (II):* trate uma solução de sulfato de manganês (II) com hidróxido de sódio e aqueça suavemente a mistura resultante para oxidar o precipitado, pelo oxigênio atmosférico, a dióxido de manganês hidratado (cf. Seção **III.28**, reação 1). Após resfriamento, adicione a solução de oxalato acidulada com ácido sulfúrico diluído. O precipitado dissolve-se e produz uma cor vermelha, que é provavelmente devida à formação do íon complexo trioxalatomanganato (III):

$$7(COO)_2^{2-} + 2MnO(OH)_2\downarrow + 8H^+ \rightarrow 2\{Mn[(COO)_2]_3\}^{3-} + 2CO_2\uparrow + 6H_2O$$

7. *Ação do calor:* todos os oxalatos decompõem-se por calcinação. Os de metais alcalinos e alcalino-terrosos produzem principalmente carbonatos e monóxido de carbono; forma-se também uma pequena quantidade de carbono. Os oxalatos dos metais, cujos carbonatos são facilmente decompostos em óxidos estáveis, são transformados em monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxido, por exemplo, oxalatos de zinco e magnésio. Os oxalatos de prata produzem prata e dióxido de carbono; o óxido de prata decompõe-se por aquecimento. O ácido oxálico decompõe-se em dióxido de carbono e ácido fórmico, sendo este último parcialmente decomposto em monóxido de carbono e água:

$$7(COONa)_2 \rightarrow 7Na_2CO_3 + 3CO\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2C$$
$$(COO)_2Ba \rightarrow BaCO_3 + CO\uparrow$$
$$(COO)_2Mg \rightarrow MgO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$
$$(COOAg)_2 \rightarrow 2Ag + 2CO_2\uparrow$$
$$(COOH)_2 \rightarrow HCOOH + CO_2\uparrow$$
$$HCOOH \rightarrow CO\uparrow + H_2O\uparrow$$

8. Ensaio de formação do azul de anilina: aquecendo oxalatos insolúveis com ácido fosfórico concentrado e difenilamina ou aquecendo ácido oxálico e difenilamina, forma-se o corante azul de anilina (ou azul de difenilamina). Os formiatos, acetatos, tartaratos, citratos, succinatos, benzoatos e sais de outros ácidos orgânicos não reagem nessas condições experimentais. Na presença de outros aníons que são precipitados pela solução de cloreto de cálcio, por exemplo, tartarato, sulfato, sulfito, fosfato e fluoreto, é preferível aquecer o precipitado formado pelo cloreto de cálcio com ácido fosfórico, conforme detalhado abaixo.

Coloque alguns miligramas da amostra (ou, alternativamente, empregue o resíduo obtido por evaporação à secura de 2 gotas da solução de teste) em um microtubo de ensaio, adicione uma pequena quantidade de difenilamina pura e faça a fusão sobre chama direta. Quando frio, recolha o material fundido com 1-2 gotas de álcool, tornando-o azul.

Sensibilidade: 5 µg de $(COOH)_2$. *Concentração limite:* 1 em 10 000.

Na presença de aníons que são precipitados por solução de cloreto de cálcio, proceda como se segue: precipite com solução de cloreto de cálcio a solução de teste acidulada com ácido acético e recolha o precipitado sobre um filtro ou em um tubo de centrífuga. Remova a água do precipitado, secando ou lavando com álcool e éter. Misture uma pequena quantidade do precipitado com difenilamina em um microtubo de ensaio seco, adicione um pouco de ácido fosfórico concentrado e aqueça suavemente sobre chama direta. Formam-se fosfato de cálcio e ácido oxálico livre; este último se condensa com a difenilamina, dando azul de anilina e colorindo de azul o ácido fosfórico quente. A cor desaparece por resfriamento. Dissolvendo o material em álcool, aparecerá uma cor azul. Derrame a solução alcoólica em água, precipitando assim o excesso de difenilamina, que é levemente colorida de azul por adsorção do corante. O corante pode ser extraído de soluções aquosas com éter.

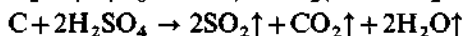
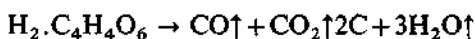
IV.38 TARTARATOS, $C_4H_4O_6^{2-}$. *Solubilidade.* O ácido tartárico, HOOC. .$[CH(OH)]_2COOH$ ou $H_2.C_4H_4O_6$, é um sólido cristalino extremamente solúvel em água; é um ácido dibásico. Os hidrogenotartaratos de potássio e de amônio (ditartaratos) são escassamente solúveis em água; os de outros metais alcalinos são facilmente solúveis. Os tartaratos normais de metais alcalinos são facilmente solúveis, enquanto os de outros metais são escassamente solúveis em água, mas se dissolvem em soluções de tartaratos alcalinos, formando sais complexos, que não dão a reação típica dos metais presentes.

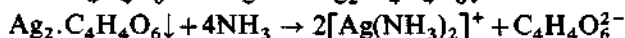
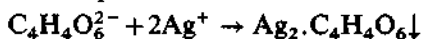
Os sais comerciais mais importantes são o "tártaro emético" $K(SbO).$ $.C_4H_4O_6.0,5H_2O$, o "sal de Rochelle" $KNa.C_4H_4O_6.4H_2O$ e o "creme de tártaro" $KH.C_4H_4O_6$.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,1M de ácido tartárico, $H_2.C_4H_4O_6$, ou uma solução 0,1M do sal de Rochelle, $KNa.C_4H_4O_6.$ $.4H_2O$. A última solução é neutra.

1. Ácido sulfúrico concentrado: aquecendo um tartarato sólido com ácido sulfúrico concentrado, ele é decomposto de uma maneira complexa. Ocorre uma carbonização quase imediata (devido à separação do carbono), desprendendo dióxido de carbono e monóxido de carbono, juntamente com dióxido de enxofre; provavelmente, este último se produz, devido à redução do ácido

sulfúrico pelo carbono. Um odor empireumático, lembrando o de açúcar queimado, pode ser detectado nos gases desprendidos. O ácido sulfúrico diluído não tem ação perceptível.

$$H_2.C_4H_4O_6 \rightarrow CO\uparrow + CO_2\uparrow 2C + 3H_2O\uparrow$$
$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco, floculento, de tartarato de prata, $Ag_2.C_4H_4O_6$, de soluções neutras de tartaratos, solúvel em excesso de solução de tartarato, em solução de amônia diluída e ácido nítrico diluído. Aquecendo a solução amoniacal, precipita prata metálica; sob condições adequadas, esta pode ser depositada na forma de um espelho:

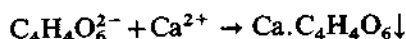
$$C_4H_4O_6^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2.C_4H_4O_6\downarrow$$
$$Ag_2.C_4H_4O_6\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + C_4H_4O_6^{2-}$$

O ensaio do espelho de prata é melhor efetuado como se segue: acidifique a solução de tartarato com ácido nítrico diluído, adicione um excesso de solução de nitrato de prata e filtre qualquer precipitado presente. Adicione então uma solução de amônia muito diluída (aproximadamente 0,02M) à solução, até que o precipitado formado esteja quase redissolvido, filtre a solução e recolha o filtrado em um tubo de ensaio limpo; este último é, então, colocado em um béquer de água fervendo. Forma-se um espelho brilhante nas paredes do tubo, após alguns minutos. O tubo de ensaio pode ser limpo por ebulição com mistura de ácido crômico ou fervendo-o com um pouco de solução de hidróxido de sódio e lavando-o bem com água destilada.

Um método alternativo para efetuar o ensaio do espelho de prata é o seguinte: prepare uma solução de nitrato de prata amoniacal, colocando 5 ml de solução de nitrato de prata em um tubo de ensaio limpo e adicione 2-3 gotas de solução de hidróxido de sódio diluído; adicione uma solução de amônia diluída gota a gota até que o óxido de prata precipitado esteja quase redissolvido (este procedimento reduz ao mínimo o perigo de formação da azida de prata, AgN_3, explosiva). Introduza cerca de 0,5 ml de solução neutra de tartarato. Coloque o tubo em água quente. Forma-se um espelho de prata em poucos minutos.

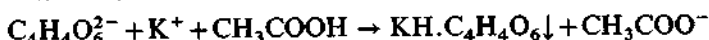
Outros ácidos interferem na reação. É melhor isolar o hidrogenotartarato de potássio, como na reação 4 abaixo, antes de efetuar o ensaio.

Imediatamente após o teste, jogue fora toda a solução remanescente.

3. *Solução de cloreto de cálcio:* precipitado branco, cristalino, de tartarato de cálcio, $Ca.C_4H_4O_6$, com uma solução neutra concentrada. O precipitado é solúvel em ácido acético diluído (diferença do oxalato), em ácidos minerais diluídos e em soluções alcalinas frias. Um excesso do reagente deve ser adicionado, porque o tartarato de cálcio se dissolve em um excesso de uma solução de tartarato alcalino, formando o íon tartarato complexo, $[Ca(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$. A precipitação é lenta em soluções diluídas, mas pode ser acelerada, agitando vigorosamente ou friccionando as paredes do tubo de ensaio com um bastão de vidro:

$$C_4H_4O_6^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca.C_4H_4O_6\downarrow$$

4. *Solução de cloreto de potássio:* tratando uma solução neutra concentrada de um tartarato com uma solução de um sal de potássio (por exemplo, cloreto de potássio ou acetato de potássio) e acidulando com ácido acético, obtém-se

um precipitado incolor, cristalino, de hidrogenotartarato de potássio, $KH.C_4H_4O_6$. O precipitado forma-se lentamente em soluções diluídas. A cristalização é induzida por agitação vigorosa ou fricção das paredes do recipiente com um bastão de vidro:

$$C_4H_4O_6^{2-} + K^+ + CH_3COOH \rightarrow KH.C_4H_4O_6\downarrow + CH_3COO^-$$

5. *Ensaio de Fenton:* adicione 1 gota de uma solução de sulfato de ferro (II) a 25% a cerca de 5 ml da solução neutra ou ácida do tartarato e então adicione 2-3 gotas de solução de peróxido de hidrogênio (10 volumes). Produz-se uma intensa coloração azul ou violeta por adição de um excesso de solução de hidróxido de sódio. A cor torna-se mais forte por adição de 1 gota de solução de cloreto de ferro (III).

A cor violeta é devida à formação de um sal ou ácido dihidroximaléico, $CO_2H.C(OH){=}C(OH).CO_2H$.

O ensaio dá resultados com citratos, malatos e succinatos.

6. *Ensaio de resorcinol:* coloque algumas gotas da solução de teste em um tubo de ensaio; adicione várias gotas de ácido sulfúrico diluído e 1-2 grânulos de magnésio em pó. Quando o metal estiver dissolvido, adicione cerca de 0,1 g de resorcinol e agite até a dissolução. Esfrie. Derrame cuidadosamente, nas paredes do tubo, 3-4 ml de ácido sulfúrico concentrado. Aquecendo muito suavemente (CUIDADO) a camada de ácido sulfúrico no fundo do tubo, forma-se uma camada vermelha (ou anel) na interface dos dois líquidos. Continuando o aquecimento brando, a cor vermelha espalha-se para baixo, a partir da interface, colorindo toda a camada de ácido sulfúrico.

Os citratos não interferem. Na presença de oxalatos, forma-se um anel azul a frio; aquecendo suavemente a camada de ácido sulfúrico no fundo do tubo, a coloração espalha-se para baixo, penetrando na camada do ácido concentrado e formando um anel vermelho na interface.

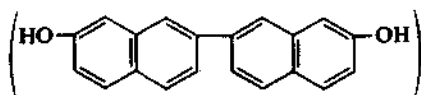
A cor é devida à formação de um produto de condensação de resorcinol, $C_6H_4(OH)_2$, com aldeído glicólico, $CH_2OH.CHO$, resultando este último da ação do ácido sulfúrico sobre o ácido tartárico. A fórmula do produto de condensação é $CH_2OH.CH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

7. *Ensaio de hidróxido de cobre:* os tartaratos dissolvem o hidróxido de cobre na presença de excesso de solução de hidróxido alcalino para formar um íon ditartarocuprato (II), $[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$, azul-escuro, que é melhor detectado filtrando a solução. Se somente pequenas quantidades estão presentes, o filtrado deve ser acidulado com ácido acético, e testa-se o cobre pela reação de hexacianoferrato (II) de potássio. Os arsenitos, sais de amônio e compostos orgânicos transformáveis em ácido tartárico também dão uma coloração azul e por isso devem estar ausentes ou ser removidos.

Os detalhes da experiência são os seguintes: trate a solução de teste com um volume igual de hidróxido de sódio ou potássio 2M (ou trate a amostra sólida diretamente com alguns mililitros de uma solução de hidróxido alcalino, aqueça por alguns minutos agitando e então esfrie), adicione algumas gotas de solução de sulfato de cobre 0,25M (isto é, apenas o suficiente para produzir um precipitado visível de hidróxido de cobre (II)), agite a mistura vigorosamente por 5 minutos e filtre. Se o filtrado não é límpido, aqueça para coagular o hidróxido de cobre coloidal e filtre novamente. Uma incon-

fundível coloração azul indica a presença de um tartarato. Se a coloração for pálida, é aconselhável adicionar uma solução de amônia concentrada gota a gota, intensificando a cor azul; talvez seja preferível acidificar com ácido acético 2M e adicionar solução de hexacianoferrato (II) de potássio à solução clara, obtendo-se um precipitado marrom avermelhado (com traços de um tartarato) ou uma coloração vermelha.

8. Ensaio de ββ'-dinaftol:

(HO–[naftaleno]–[naftaleno]–OH)

aquecendo uma solução de ββ'-dinaftol em ácido sulfúrico concentrado com ácido tartárico, obtêm-se uma coloração verde. Os ácidos oxálico, cítrico, succínico e cinâmico não interferem.

Aqueça alguns miligramas da amostra sólida ou 1 gota da solução de teste com 1-2 ml do reagente dinaftol em banho-maria a 85°C, por 30 minutos. Uma fluorescência verde luminosa surge durante o aquecimento, intensificada por resfriamento e, ao mesmo tempo, a fluorescência violeta do reagente desaparece.

Sensibilidade: 10 μg de ácido tartárico. *Concentração limite:* 1 em 5 000.

O reagente consiste em uma solução de 0,05 g de ββ'-dinaftol em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

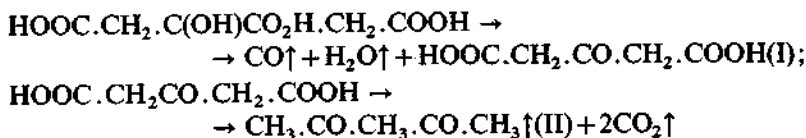
9. Ação do calor: os tartaratos e também o ácido tartárico decompõem-se pela ação do calor de uma maneira complexa; ocorre a carbonização, com um cheiro de açúcar queimado e desprendimento de vapores inflamáveis.

IV.39 CITRATOS, $C_6H_5O_7^{3-}$. *Solubilidade.* O ácido cítrico, $HOOC.CH_2.C(OH)CO_2H.CH_2.COOH.H_2O$ ou $H_3.C_6H_5O_7.H_2O$, é um sólido cristalino muito solúvel em água. Ele se torna anidro a 55°C e funde a 160°C. É um ácido tribásico e, portanto, forma três séries de sais. Os citratos normais de metais alcalinos dissolvem-se prontamente em água; os outros citratos metálicos são escassamente solúveis. Os citratos ácidos são mais solúveis que os tartaratos ácidos.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,5M de citrato de sódio, $Na_3.C_6H_5O_7.2H_2O$.

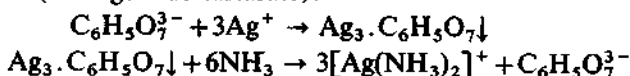
1. Ácido sulfúrico concentrado: aquecendo um citrato sólido com ácido sulfúrico concentrado, desprendem-se monóxido de carbono e dióxido de carbono. A solução escurece lentamente, devido à separação do carbono, e desprende dióxido de enxofre (compare com os tartaratos, Seção **IV.38**, que se carbonizam quase imediatamente).

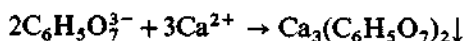
Os primeiros produtos da reação são o monóxido de carbono e o ácido cetodicarboxílico (I); este último sofre uma decomposição parcial em acetona (II) e dióxido de carbono:

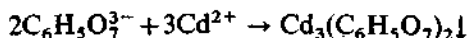
$$HOOC.CH_2.C(OH)CO_2H.CH_2.COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CO\uparrow + H_2O\uparrow + HOOC.CH_2.CO.CH_2.COOH(I);$$
$$HOOC.CH_2CO.CH_2.COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3.CO.CH_3.CO.CH_3\uparrow(II) + 2CO_2\uparrow$$

Pode-se usar a formação intermediária do ácido cetodicarboxílico e da

interação deste com a solução de nitroprussiato de sódio para produzir uma coloração vermelha como um ensaio para citratos. Tratando cerca de 0,5 g de um citrato ou de um ácido cítrico com 1 ml de ácido sulfúrico concentrado por 1 minuto, esfriando a mistura, diluindo cuidadosamente com água, mantendo a solução alcalina com solução de hidróxido de sódio e então adicionando alguns mililitros de uma solução de nitroprussiato de sódio recém-preparada, resulta uma intensa coloração vermelha.

2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco, floculento, de citrato de prata, $Ag_3.C_6H_5O_7$, proveniente de soluções neutras. O precipitado é solúvel em solução de amônia diluída e, por ebulição, esta solução se reduz ligeiramente a prata (distinguir do tartarato):

$$C_6H_5O_7^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3.C_6H_5O_7\downarrow$$
$$Ag_3.C_6H_5O_7\downarrow + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + C_6H_5O_7^{3-}$$

3. *Solução de cloreto de cálcio:* nenhum precipitado com soluções neutras a frio (diferença do tartarato), mas fervendo por vários minutos produz-se um precipitado cristalino de citrato de cálcio, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2.4H_2O$. Adicionando uma solução de hidróxido de sódio a uma solução fria de excesso de cloreto de cálcio, resulta uma precipitação imediata de citrato de cálcio amorfo, insolúvel em soluções de álcalis cáusticos; mas solúvel em solução de cloreto de amônio; por ebulição, a solução de cloreto de amônio precipita citrato de cálcio cristalino, que é agora insolúvel em cloreto de amônio:

$$2C_6H_5O_7^{3-} + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(C_6H_5O_7)_2\downarrow$$

4. *Solução de acetato de cádmio:* precipitado branco, gelatinoso, de citrato de cádmio $Cd_3(C_6H_5O_7)_2$, praticamente insolúvel em água fervendo, mas facilmente solúvel em ácido acético a quente (os tartaratos não dão precipitados):

$$2C_6H_5O_7^{3-} + 3Cd^{2+} \rightarrow Cd_3(C_6H_5O_7)_2\downarrow$$

5. *Ensaio de Deniges:* adicione 0,5 ml de solução ácida de sulfato de mercúrio (II) a 3 ml de solução de citrato, aqueça até a fervura e então adicione algumas gotas de uma solução 0,02M de permanganato de potássio. A descoloração do permanganato ocorrerá rapidamente, e, de modo um tanto repentino, um precipitado branco, pesado, consistindo em um sal duplo de sulfato básico de mercúrio (II) e cetodicarboxilato de mercúrio (II), será formado.

$$HgSO_4.2HgO.2[CO(CH_2.CO_2)_2Hg]\downarrow$$

Os sais de ácidos halogenados interferem e devem, portanto, ser removidos antes de efetuar o ensaio.

O reagente, uma solução ácida de sulfato de mercúrio (II), é preparado adicionando lentamente 10 ml de ácido sulfúrico concentrado a 50 ml de água e dissolvendo 2,2 g de óxido de mercúrio (II) na solução quente.

6. *Ação do calor:* os citratos e o ácido cítrico carbonizam-se por aquecimento, desprendendo monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapores de cheiro acre.

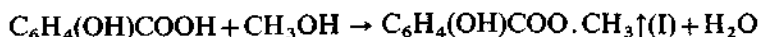
IV.40 SALICILATOS, $C_6H_4(OH)COO^-$ OU $C_7H_5O_3^-$. *Solubilidade.* O ácido salicílico, $C_6H_4(OH)COOH$ (ácido *o*-hidroxibenzóico), forma agulhas incolores que fundem a 155°C. O ácido é escassamente solúvel em água fria,

mas muito solúvel em água quente, na qual pode ser recristalizado; é facilmente solúvel em álcool e éter. Com exceção dos sais de chumbo, mercúrio, prata e bário, os sais monobásicos, $C_6H_4(OH)COOM$ (estes são os sais mais comuns), são facilmente solúveis em água fria.

Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,5M de salicilato de sódio, $C_6H_4(OH)COONa$, ou $Na.C_7H_5O_3$.

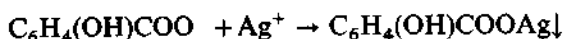
1. Ácido sulfúrico concentrado: o salicilato de sódio sólido dissolve-se por aquecimento; a carbonização ocorre lentamente, acompanhada de liberação de monóxido de carbono e dióxido de enxofre.

2. Ácido sulfúrico concentrado e metanol (ensaio de óleo de gaultéria — wintergreen): tratando 0,5 g de um salicilato ou ácido salicílico com uma mistura de 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e 3 ml de metanol e aquecendo suavemente, obtém-se um odor fragrante característico do éster salicilato (I) de metila (óleo de gaultéria). O odor é facilmente detectado derramando a mistura numa solução diluída de carbonato de sódio contida em uma cápsula de porcelana:

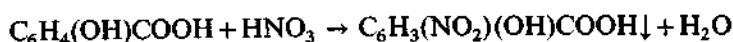
$$C_6H_4(OH)COOH + CH_3OH \rightarrow C_6H_4(OH)COO.CH_3\uparrow(I) + H_2O$$

(O ácido sulfúrico atua como um agente desidratante.)

3. Ácido clorídrico diluído: [1] precipitado cristalino de ácido salicílico proveniente de soluções dos sais. O precipitado é moderadamente solúvel em água quente, cristalizando-se por resfriamento.

4. Solução de nitrato de prata: precipitado cristalino, pesado, de salicilato de prata, $Ag.C_7H_5O_3$, de soluções neutras; solúvel em água fervendo, cristalizando-se por resfriamento:

$$C_6H_4(OH)COO^- + Ag^+ \rightarrow C_6H_4(OH)COOAg\downarrow$$

5. Solução de cloreto de ferro (III): coloração vermelho-violeta intensa com soluções neutras de salicilatos ou com ácido salicílico livre; a cor desaparece por adição de ácidos minerais diluídos, mas não com pequenas quantidades de ácido acético. A presença de um grande excesso de muitos ácidos orgânicos (acético, tartárico e cítrico) impede o surgimento da cor; mas a adição de algumas gotas de solução de amônia diluída ocasionará o seu aparecimento.

6. Ácido nítrico diluído: fervendo um salicilato ou o ácido livre com ácido nítrico diluído (2M) e derramando a mistura em 4 vezes o seu volume de água fria, obtém-se um precipitado cristalino de ácido 5-nitrossalicílico. O precipitado é filtrado e recristalizado na água fervendo. O ácido, após seco, tem seu ponto de fusão a 226°C:

$$C_6H_4(OH)COOH + HNO_3 \rightarrow C_6H_3(NO_2)(OH)COOH\downarrow + H_2O$$

Os ácidos polinitrossalicílicos são formados, quando a concentração de ácido nítrico excede o limite de 2-3M. É preciso enfatizar que os ácidos nitrossalicílicos podem explodir, quando submetidos a forte aquecimento; isto deve ser levado em conta, quando remover os salicilatos por oxidação com ácido nítrico e evaporar à secura antes da precipitação do grupo III.A. Se há suspeita da existência de salicilatos, provavelmente é melhor removê-los,

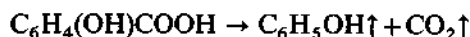
1. Ou qualquer outro ácido mineral.

acidulando a solução concentrada com ácido clorídrico diluído; haverá a separação da maior parte do ácido salicílico por resfriamento.

7. Cal sodada: aquecendo o ácido salicílico ou um dos seus sais com excesso de cal sodada em um tubo de calcinação, desprende-se fenol, $C_6H_5(OH)$, que pode ser reconhecido por seu odor característico:

$$C_6H_4(OH)COONa + NaOH \rightarrow C_6H_5OH\uparrow + Na_2CO_3$$

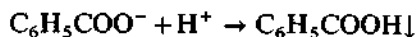
8. Ação do calor: o ácido salicílico, quando aquecido gradualmente acima do seu ponto de fusão, sublima. Sendo rapidamente aquecido, decompõe-se em dióxido de carbono e fenol. Os salicilatos carbonizam-se por aquecimento, desprendendo fenol.

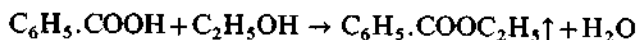
$$C_6H_4(OH)COOH \rightarrow C_6H_5OH\uparrow + CO_2\uparrow$$

IV.41 BENZOATOS, $C_6H_5COO^-$ OU $C_7H_5O_2^-$. *Solubilidade.* O ácido benzóico, C_6H_5COOH ou $H.C_7H_5O_2$, é um sólido branco, cristalino; tem um ponto de fusão de 121°C. O ácido é escassamente solúvel em água fria, porém mais solúvel em água quente, cristalizando-se por resfriamento; solúvel em álcool e em éter. Todos os benzoatos, com exceção dos sais de prata e de ferro básico (III), são facilmente solúveis em água fria.

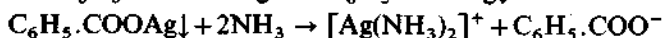
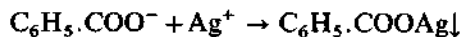
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,5M de benzoato de potássio, C_6H_5COOK ou $K.C_7H_5O_2$.

1. Ácido sulfúrico concentrado: nenhuma carbonização ocorre por aquecimento do ácido benzóico sólido com este reagente; o ácido forma um sublimado nas paredes do tubo de ensaio e desprende fumaças irritantes.

2. Ácido sulfúrico diluído: [1] precipitado branco, cristalino, de ácido benzóico de soluções frias de benzoatos. O ácido pode ser filtrado, seco entre papéis de filtro ou sobre uma placa porosa e identificado por meio de seu ponto de fusão (121°C). Se o ponto de fusão for de certo modo baixo, pode ser recristalizado em água quente:

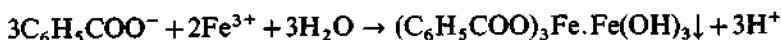
$$C_6H_5COO^- + H^+ \rightarrow C_6H_5COOH\downarrow$$

3. Ácido sulfúrico concentrado e etanol: aqueça 0,5 g de um benzoato ou de ácido benzóico com uma mistura de 1,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e 3 ml de etanol por alguns minutos. Deixe a mistura esfriar e observe um odor aromático agradável característico do éster benzoato de etila. O odor é melhor percebido, se a mistura for derramada numa solução diluída de carbonato de sódio contida em uma cápsula de evaporação; gotas oleosas de benzoato de etila se separarão:

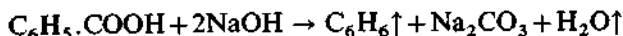
$$C_6H_5.COOH + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5.COOC_2H_5\uparrow + H_2O$$

4. Solução de nitrato de prata: precipitado branco de benzoato de prata, $Ag.C_7H_5O_2$, de soluções neutras. O precipitado é solúvel em água quente, cristalizando-se por resfriamento; é também solúvel em solução de amônia diluída:

$$C_6H_5.COO^- + Ag^+ \rightarrow C_6H_5.COOAg\downarrow$$
$$C_6H_5.COOAg\downarrow + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + C_6H_5.COO^-$$

5. Solução de cloreto de ferro (III): precipitado de cor laranja amarelada

1. Ou qualquer outro ácido mineral.

de benzoato básico de ferro (III) de soluções neutras. O precipitado é solúvel em ácido clorídrico com a separação simultânea do ácido benzóico (veja reação 2):

$$3C_6H_5COO^- + 2Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow (C_6H_5COO)_3Fe.Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

6. *Cal sodada:* o ácido benzóico e benzoatos, quando aquecidos em um tubo de calcinação com excesso de cal sodada, são decompostos em benzeno, C_6H_6, que queima com uma chama fuliginosa, e dióxido de carbono, que se combina com o álcali presente:

$$C_6H_5.COOH + 2NaOH \rightarrow C_6H_6\uparrow + Na_2CO_3 + H_2O\uparrow$$

7. *Ação do calor:* quando o ácido benzóico é aquecido em um tubo de calcinação, ele se funde, evapora e condensa nas partes frias do tubo. Simultaneamente, desprende-se um vapor irritante, mas não ocorre nenhuma carbonização. Se um pouco do ácido, ou de um dos seus sais, for aquecido sobre uma lâmina de platina ou um caco de porcelana quebrada, ele queima com uma chama azul fuliginosa (distinguir dos succinatos).

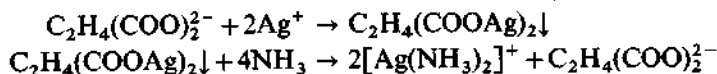
IV.42 SUCCINATOS, $C_4H_4O_4^{2-}$. *Solubilidade.* O ácido succínico, HOOC.$.CH_2.CH_2.COOH$ ou $H_2.C_4H_4O_4$ (um ácido dibásico), é um sólido branco, cristalino, com ponto de fusão a 182°C; ponto de ebulição a 235°C com formação do anidrido succínico, $C_4H_4O_3$, pela perda de uma molécula de água. O ácido é pouco solúvel em água (68,4 g ℓ^{-1} a 20°C), mas muito solúvel em água quente; é moderadamente solúvel em álcool e em acetona, ligeiramente solúvel em éter e escassamente solúvel em clorofórmio. A maior parte dos succinatos normais é solúvel em água fria; os sais de prata, cálcio, bário e de ferro básico (III) são escassamente solúveis.

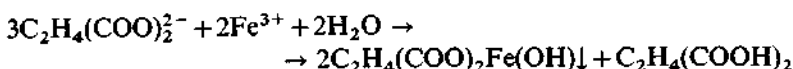
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,5M de succinato de sódio, $C_2H_4(COONa)_2.6H_2O$ ou $Na_2.C_4H_4O_4.6H_2O$.

1. *Ácido sulfúrico concentrado:* o ácido ou seus sais dissolvem-se em ácido sulfúrico concentrado a quente, sem carbonização; se a solução for fortemente aquecida, ocorre uma ligeira carbonização com desprendimento de dióxido de enxofre.

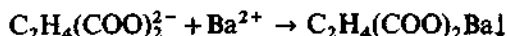
O ácido sulfúrico diluído não tem uma ação visível.

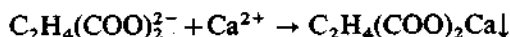
2. *Solução de nitrato de prata:* precipitado branco de succinato de prata, $Ag_2.C_4H_4O_4$, de soluções neutras, facilmente solúvel em soluções de amônia diluída:

$$C_2H_4(COO)_2^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow C_2H_4(COOAg)_2\downarrow$$
$$C_2H_4(COOAg)_2\downarrow + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + C_2H_4(COO)_2^{2-}$$

3. *Solução de cloreto de ferro (III):* precipitado marrom-claro de succinato básico de ferro (III) com uma solução neutra; produz-se ao mesmo tempo o ácido succínico livre, tornando a solução levemente ácida:

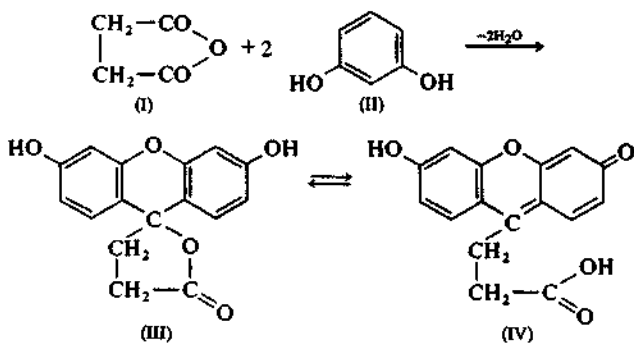
$$3C_2H_4(COO)_2^{2-} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2C_2H_4(COO)_2Fe(OH)\downarrow + C_2H_4(COOH)_2$$

4. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco de succinato de bário de soluções neutras ou levemente amoniacal (distinguir dos benzoatos). A

precipitação é lenta para soluções diluídas, mas pode ser acelerada por agitação vigorosa ou por fricção nas paredes internas do tubo de ensaio com um bastão de vidro:

$$C_2H_4(COO)_2^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow C_2H_4(COO)_2Ba\downarrow$$

5. *Solução de cloreto de cálcio:* produz-se muito lentamente um precipitado de succinato de cálcio com soluções neutras concentradas:

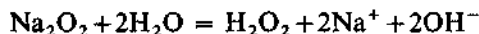
$$C_2H_4(COO)_2^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow C_2H_4(COO)_2Ca\downarrow$$

6. *Ensaio de fluoresceína:* misture cerca de 0,5 g do ácido ou um de seus sais com 1 g de resorcinol, adicione algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado e aqueça a mistura suavemente; forma-se uma solução vermelho-escura. Derramando esta num grande volume de água, obtém-se uma solução amarelo-laranja, que apresenta uma intensa fluorescência verde. A adição de excesso de solução de hidróxido de sódio intensifica a fluorescência e a solução torna-se vermelho-clara.

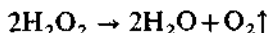
Sob a influência do ácido sulfúrico concentrado, o anidrido succínico (I) é formado primeiro, e este se condensa com o resorcinol (II) para produzir a succinilfluoresceína (III).

(I) + 2 (II) $\xrightarrow{-2H_2O}$ (III) $\rightleftharpoons$ (IV)

A estrutura quinóide (IV) predomina nas soluções alcalinas.

7. *Ação do calor:* aquecendo fortemente o ácido succínico ou seus sais em um tubo de calcinação, forma-se um sublimado branco de anidrido succínico, $C_4H_4O_3$, e desprendem-se vapores irritantes. Se a calcinação for efetuada sobre uma lâmina de platina ou sobre um caco de porcelana, o vapor queimará com uma chama azul, não-luminosa, restando um resíduo de carbono (distinguir do benzoato).

IV.43 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, H_2O_2. Esta substância é encontrada comercialmente na forma de soluções a 10, 20, 40 e 100 volumes. Ela é formada por adição de peróxido de sódio em pequenas porções à água gelada:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2Na^+ + 2OH^-$$

Devido ao calor liberado na reação, parte do peróxido de hidrogênio decompõe-se:

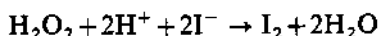
$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

O peróxido de hidrogênio é preparado em escala industrial por um método eletroquímico.[1] O perborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$, é uma fonte conveniente e barata. Este produz peróxido de hidrogênio por aquecimento de sua solução aquosa:

$$BO_3^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + BO_2^-$$

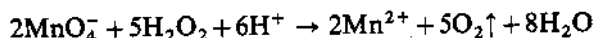
1. Ensaio de pentóxido de cromo: se uma solução de peróxido de hidrogênio acidulada é misturada com um pouco de éter dietílico (altamente inflamável), álcool amílico ou acetato de amila e algumas gotas de solução de dicromato de potássio, e agitando a mistura suavemente, a camada orgânica superior colore-se de azul. Para maiores detalhes, veja Seção **IV.33**, reação 4, e Seção **III.24**, reação 8b. O teste pode detectar 0,1 mg de peróxido de hidrogênio.

Se o éter for empregado, deve ser sempre efetuado um ensaio em branco, pois, após a estocagem, ele pode conter peróxidos orgânicos que dão a mesma reação. Os peróxidos podem ser removidos agitando 1 ℓ de éter com uma solução contendo 60 g de $FeSO_4.7H_2O$, 6 ml de H_2SO_4 concentrado e 110 ml de água, e então com solução de ácido crômico (para oxidar qualquer acetaldeído produzido), seguido de lavagem com álcali e redestilação. Os peróxidos também podem ser removidos por tratamento com solução aquosa de sulfito de sódio. O uso de álcool amílico é, no entanto, preferível.

2. Iodeto de potássio e goma de amido: adicionando iodeto de potássio e goma de amido ao peróxido de hidrogênio, previamente acidulado com ácido sulfúrico diluído, forma-se iodo lentamente e a solução adquire uma intensa cor azul:

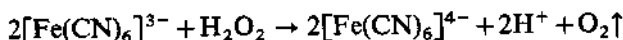
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

Os íons molibdato aceleram essa reação. Na presença de 1 gota de uma solução 0,025M de molibdato de amônio a 0,4%, a reação é instantânea.

3. Solução de permanganato de potássio: descora em solução ácida, desprendendo oxigênio:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

4. Solução de cloreto de titânio (IV): coloração vermelho-laranja (veja titânio, Seção **VII.17**, reação 6). Este é um ensaio muito sensível.

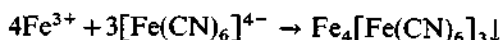
5. Hexacianoferrato (III) de potássio e cloreto de ferro (III): adicione uma solução de hexacianoferrato (III) de potássio a uma solução quase neutra de cloreto de ferro (III). Obtém-se uma solução amarela, à qual se adiciona uma solução quase neutra de peróxido de hidrogênio. A solução torna-se verde e o azul-da-prússia separa-se lentamente.

O peróxido de hidrogênio reduz os íons hexacianoferrato (III) a hexacianoferrato (II):

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^+ + O_2\uparrow$$

O azul-da-prússia é então produzido a partir dos íons ferro (III) e hexacianoferrato (II):

---

1. Cf. Mellor, *Modern Inorganic Chemistry,* 6.ª ed., Longman, 1967, p. 323.

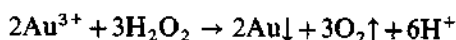
$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

(cf. Seção **III.21**, reação 5, e Seção **III.22**, reação 6).

Outros agentes redutores, por exemplo, cloreto de estanho (II), sulfito de sódio, tiossulfato de sódio etc., reduzirão os íons hexacianoferrato (III) a hexacianoferrato (II), de modo que esta reação nem sempre é segura.

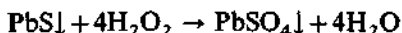
A técnica do ensaio de toque é a seguinte: nas cavidades adjacentes de uma placa de toque, coloque 1 gota de água destilada e 1 gota da solução de teste. Adicione 1 gota do reagente (volumes iguais de solução 0,5M de cloreto de ferro (III) e solução 0,033M de hexacianoferrato (III) de potássio) a cada uma. Forma-se uma coloração ou precipitado azul.

Sensibilidade: 0,1 µg de H_2O_2. *Concentração limite:* 1 em 600 000.

6. *Solução de cloreto de ouro:* reduzido a ouro metálico, finamente dividido, que aparenta uma cor azul esverdeada por transparência e marrom à luz refletida:

$$2Au^{3+} + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au\downarrow + 3O_2\uparrow + 6H^+$$

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste neutra com 1 gota de solução 0,33M de cloreto de ouro em um microcadinho e aqueça. Após um curto período de tempo, a solução torna-se vermelha ou azul pelo ouro coloidal.

Sensibilidade: 0,07 µg de H_2O_2. *Concentração limite:* 1 em 700 000.

7. *Ensaio de sulfato de chumbo:* o peróxido de hidrogênio converte o sulfeto de chumbo preto em sulfato de chumbo branco:

$$PbS\downarrow + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 4H_2O$$

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou ligeiramente ácida sobre um papel de reação à gota impregnado com sulfeto de chumbo. Forma-se uma mancha branca sobre o papel marrom.

Sensibilidade: 0,04 µg de H_2O_2. *Concentração limite:* 1 em 1 250 000.

O papel de sulfeto de chumbo é preparado embebendo o papel de reação à gota em uma solução 0,0025M de acetato de chumbo, expondo-o a um pouco de gás sulfídrico e então secando-o num dessecador a vácuo. O papel deverá ser guardado em um frasco com rolha.

8. *Ensaio de quimiluminescência:* este ensaio deve ser efetuado numa sala escura.

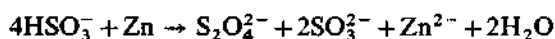
Adicione 5 ml de solução aquosa a 1% de lucigenina (dinitrato de dimetildiacridilo) a 20 ml de hidróxido de sódio 2M. Desligue a luz da sala. Adicione 5 ml de peróxido de hidrogênio a 3% e misture. É emitida uma luz constante amarela esverdeada; o fenômeno dura cerca de 15 minutos.

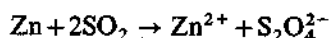
Adicione 1 gota da solução de tetróxido de ósmio a 1% à metade da solução e misture. A luz fulgura, torna-se violeta-azul e então desaparece rapidamente.

Para a explicação desses fenômenos, consulte obras especializadas.[1]

IV.44 DITIONITOS, $S_2O_4^{2-}$. Os ditionitos são obtidos por meio de agentes redutores, tais como zinco, sobre dissulfitos:

1. Cf. Erdey, L., em Bishop, E., *Indicators*, Pergamon Press, 1972, pp. 713 s.

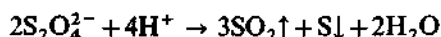
$$4HSO_3^- + Zn \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2SO_3^{2-} + Zn^{2+} + 2H_2O$$

O dióxido de enxofre também pode ser passado para uma suspensão fria de pó de zinco em água:

$$Zn + 2SO_2 \rightarrow Zn^{2+} + S_2O_4^{2-}$$

Os íons zinco, que são produzidos em ambos os processos, podem ser removidos da solução com carbonato de sódio, precipitando carbonato de zinco. Saturando a solução com cloreto de sódio, o ditionito de sódio, $Na_2S_2O_4 . 2H_2O$, é precipitado.

O ditionito de sódio é um poderoso agente redutor. Uma solução do sal, contendo um excesso de hidróxido de sódio, é usada como um absorvente de oxigênio em análises de gás.

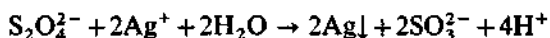
Para o estudo dessas reações, empregue uma solução 0,5M de ditionito de sódio, $Na_2S_2O_4$, recém-preparada.

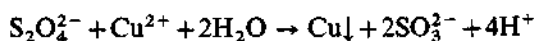
1. Ácido sulfúrico diluído: coloração laranja, que logo desaparece, acompanhada de liberação de dióxido de enxofre e precipitação de enxofre:

$$2S_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 3SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$$

2. Ácido sulfúrico concentrado: liberação imediata de dióxido de enxofre e precipitação de enxofre amarelo-pálido:

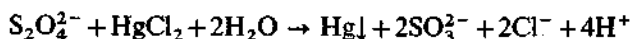
$$2S_2O_4^{2-} + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2\uparrow + S\downarrow + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$$

3. Solução de nitrato de prata: precipitado preto de prata metálica:

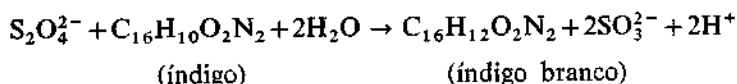
$$S_2O_4^{2-} + 2Ag^+ + 2H_2O \rightarrow 2Ag\downarrow + 2SO_3^{2-} + 4H^+$$

Se o reagente for adicionado em excesso, também será precipitado sulfito de prata branco (cf. Seção **IV.4**, reação 3).

4. Solução de sulfato de cobre: precipitado vermelho de cobre metálico:

$$S_2O_4^{2-} + Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow Cu\downarrow + 2SO_3^{2-} + 4H^+$$

5. Solução de cloreto de mercúrio (II): precipitado cinza de mercúrio metálico:

$$S_2O_4^{2-} + HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Hg\downarrow + 2SO_3^{2-} + 2Cl^- + 4H^+$$

6. Solução de azul-de-metileno: descora imediatamente a frio. O azul-de-metileno é reduzido a composto leuco incolor.

7. Solução de índigo: reduzido a composto leuco incolor, conhecido como índigo branco:

$$\underset{\text{(índigo)}}{S_2O_4^{2-} + C_{16}H_{10}O_2N_2} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{(índigo branco)}}{C_{16}H_{12}O_2N_2} + 2SO_3^{2-} + 2H^+$$

8. Hexacianoferrato (II) de potássio e sulfato de ferro (II): misturando o hexacianoferrato (II) de potássio e o sulfato de ferro (II), o precipitado branco de hexacianoferrato (II) de ferro (II) e de potássio transforma-se rapidamente em azul-da-prússia (cf. Seção **III.21**, reação 6), devido à oxidação causada pelo oxigênio dissolvido e o oxigênio atmosférico. Na presença de ditionito, o precipitado permanece branco estável.

9. *Ação do calor:* aquecendo o ditionito de sódio sólido, desprende-se repentinamente, a cerca de 190ºC (reação exotérmica), dióxido de enxofre. O resíduo perde seu poder redutor para o índigo e a solução de azul-de-metileno, constituindo uma mistura de sulfito de sódio e tiossulfato de sódio:

$$2Na_2S_2O_4 \rightarrow Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + SO_2\uparrow$$

IV.45 ENSAIOS ESPECIAIS PARA MISTURAS DE ANÍONS. Quando as reações dos aníons individuais tenham sido examinadas, o estudante deve testar sua habilidade na reação destes ensaios especiais. Todos são de grande importância prática, pois as amostras contêm, com freqüência, misturas de íons que podem interferir mutuamente nos testes.

Os detalhes experimentais completos dos vários ensaios referidos nesta seção serão encontrados nas reações dos aníons. As referências serão feitas ao "extrato de soda" e "extrato de soda neutralizado" (veja reação 20), pois estes são normalmente empregados em análises sistemáticas. Uma solução dos sais de sódio dos vários aníons pode, naturalmente, ser empregada na experimentação desses processos.

1. **Carbonato na presença de sulfito.** Os sulfitos, por tratamento com ácido sulfúrico diluído, liberam dióxido de enxofre que, como o dióxido de carbono, produz uma turbidez com água de barita ou de cal. O ensaio de dicromato para sulfitos, entretanto, não é influenciado pela presença de carbonatos. Para detectar carbonatos na presença de sulfitos, trate a mistura sólida com ácido sulfúrico diluído e passe os gases desprendidos por um pequeno frasco lavador ou tubo de ebulição, contendo solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico diluído. A solução torna-se verde e, ao mesmo tempo, o dióxido de enxofre será completamente removido; o gás residual é então testado com água de barita ou de cal da maneira habitual.

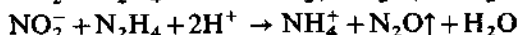
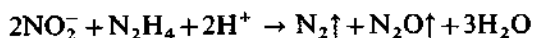
Um procedimento alternativo consiste em adicionar um pouco de dicromato de potássio sólido ou um pouco da solução de peróxido de hidrogênio a 3% à mistura e então aquecer com ácido sulfúrico diluído; passe então o gás desprendido pela água de barita ou de cal.

2. **Nitrato na presença de nitrito.** O nitrito é facilmente identificado na presença de um nitrato por tratamento com ácido mineral diluído, iodeto de potássio e goma de amido (ou iodeto de potássio – papel de goma de amido). Contudo, o nitrato não pode ser detectado na presença de um nitrito, pois este dá a reação do anel marrom com a solução de sulfato de ferro (II) e ácido sulfúrico diluído. O nitrito é, portanto, completamente decomposto por um dos seguintes métodos:

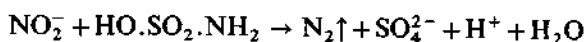
I) Ebulição com solução de cloreto de amônio até cessar a efervescência.[1]

II) Aquecimento com uréia e ácido sulfúrico diluído até cessar o desprendimento de gás.[2]

III) Adição da solução ao sulfato de hidrazina sólido; a reação ocorre a frio e o perigo de ligeira oxidação do nitrito a nitrato é assim evitado:

$$2NO_2^- + N_2H_4 + 2H^+ \rightarrow N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 3H_2O$$
$$NO_2^- + N_2H_4 + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + N_2O\uparrow + H_2O$$

1. e 2. Traços de nitrato são sempre formados nessa reação.

IV) Adição de ácido sulfâmico à solução:

$$NO_2^- + HO.SO_2.NH_2 \rightarrow N_2\uparrow + SO_4^{2-} + H^+ + H_2O$$

O método que utiliza o ácido sulfâmico é, provavelmente, o mais simples e eficiente para eliminação de nitrito em solução aquosa.

O nitrato pode ser testado pelo ensaio do anel marrom.

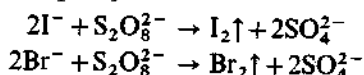
3. **Nitrato na presença de brometo e iodeto.** O ensaio do anel marrom para nitratos não pode ser aplicado na presença de brometos e iodetos, pois a liberação de halogênio livre com ácido sulfúrico concentrado dificulta a observação do anel marrom devido ao nitrato. A solução é, portanto, fervida com solução de hidróxido de sódio até que os sais de amônio, se presentes, estejam completamente decompostos; adiciona-se então liga de Devarda ou alumínio em pó (ou arame) e aquece-se a solução suavemente. O desprendimento de amônia, detectada por seu odor e sua ação sobre o papel de nitrato de mercúrio (I) (veja Seção **III.38**, reação 1) e sobre o papel de tornassol vermelho, indica a presença de um nitrato.

Um método alternativo consiste em remover os halogenetos por adição de uma solução saturada de sulfato de prata. Visto que o sulfato de prata é ligeiramente solúvel em água, é melhor usar uma solução amoniacal de sulfato de prata. Este reagente contém $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ e proporciona uma alta concentração de íons prata; ele é preparado dissolvendo-se 7,8 g de sulfato de prata pura em 50 ml de solução 2M de amônia e diluindo para 100 ml com água. A solução de teste é tratada com reagente suficiente para precipitar todos os halogenetos. Os halogenetos de prata são filtrados, uma porção do filtrado é cuidadosamente misturada com um excesso de ácido sulfúrico concentrado e a solução de sulfato de ferro (II) é cautelosamente derramada nas paredes do tubo. Descarte-se do reagente de prata amoniacal imediatamente após o uso (cf. Seção **III.6**, reação 3).

4. **Nitrato na presença de clorato.** O clorato mascara o ensaio do anel marrom. O nitrato é reduzido a amônia como foi descrito no item 3; ao mesmo tempo, o clorato é reduzido a cloreto, que pode ser testado com uma solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

Se um cloreto está originalmente presente, pode ser removido por adição de solução de sulfato de prata ou solução amoniacal de sulfato de prata.

5. **Cloreto na presença de brometo e/ou iodeto.** *Método A.* Este procedimento envolve a eliminação do brometo e iodeto (mas não do cloreto) por oxidação com persulfato de amônio ou potássio na presença de ácido sulfúrico diluído. Os halogênios, assim liberados, podem ser removidos seja por simples evaporação (pode ser necessário adicionar água para manter o volume original), seja por evaporação a cerca de 80°C numa corrente de ar:

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2\uparrow + 2SO_4^{2-}$$
$$2Br^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow Br_2\uparrow + 2SO_4^{2-}$$

É preciso enfatizar que essas reações ocorrem somente em meio ácido. Adicione persulfato de potássio sólido e ácido sulfúrico diluído ao extrato de soda neutralizado dos halogenetos misturados num frasco cônico, do tipo Erlenmeyer. Aqueça o frasco a cerca de 80°C e aspire o ar com o auxílio de uma bomba de filtro até que a solução se torne incolor (Fig. IV.2, o T é um tubo capilar estirado). Adicione mais persulfato de potássio ou água, se

necessário. Teste o líquido residual incolor para cloreto com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

Não confunda o precipitado de sulfato de prata com cloreto de prata. Uma modificação deste método consiste em substituir o persulfato de potássio por dióxido de chumbo. Acidifique a solução com ácido acético, adicione dióxido de chumbo e ferva a mistura até que não desprenda mais

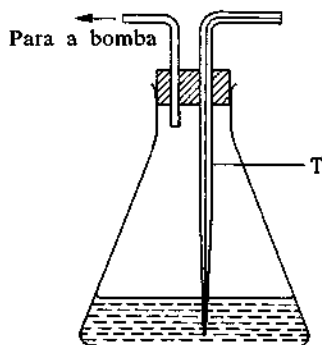



Fig. IV.2

bromo e iodo. Filtre e teste o filtrado, que deve ser incolor, com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

Método B. Acidifique o extrato de soda neutralizado (veja reação 20), dos halogenetos com ácido nítrico diluído, adicione um excesso de solução de nitrato de prata, filtre e lave até que o produto da lavagem não dê mais reações de íons prata. Agite o precipitado com solução de carbonato de amônio, filtre e adicione algumas gotas de solução de brometo de potássio ao filtrado. Se um cloreto estiver presente, obtém-se um precipitado branco amarelado de brometo de prata.

A hidrólise do carbonato de amônio em solução aquosa dá lugar a uma solução de amônia diluída livre na qual o cloreto de prata, mas não o brometo ou iodeto de prata, é consideravelmente solúvel. A adição de íons brometo à solução de cloreto de prata em amônia faz com que o produto de solubilidade de brometo de prata seja excedido, ocasionando sua precipitação.

Alternativamente, lave os halogenetos precipitados até eliminar todo o excesso de solução de nitrato de prata e então trate o precipitado com uma solução fria recém-preparada de formaldeído a 4% em solução 0,05M de carbonato de sódio: derrame várias vezes um pouco deste último reagente no filtro. Teste o filtrado para cloreto com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído. O brometo de prata reage ligeiramente com o reagente, produzindo uma fraca opalescência; o iodeto de prata não é afetado.

6. **Cloreto na presença de brometo.** Aqueça a mistura [1] sólida com um pouco de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado num pequeno frasco de destilação (Fig. IV.1) e passe os vapores, que contêm cloreto de cromila, numa solução de hidróxido de sódio. Teste para cromato, que comprova a presença de cloreto, com peróxido de hidrogênio e álcool amílico ou com o reagente difenilcarbazida.

1. Se uma solução está sendo analisada, deve ser evaporada até a secura antes de efetuar o teste. Os cloratos devem, naturalmente, estar ausentes.

7. **Cloreto na presença de iodeto.** Adicione excesso de solução de nitrato de prata ao extrato de soda neutralizado (veja reação 20) e filtre; rejeite o filtrado. Lave o precipitado com solução de amônia diluída e filtre novamente. Adicione ácido nítrico diluído às águas da lavagem. Um precipitado branco de cloreto de prata indica a presença de um cloreto.

A separação é baseada na solubilidade do cloreto de prata em solução de amônia diluída e na insolubilidade prática do iodeto de prata neste reagente.

8. **Brometo e iodeto na presença um do outro e do cloreto.** A presença de um cloreto não interfere nas reações descritas a seguir. Ao extrato de soda, fortemente acidificado com ácido clorídrico diluído, adicione 1-2 gotas de água de cloro (uma solução obtida por acidificação cuidadosa de uma solução diluída de hipoclorito de sódio com ácido clorídrico diluído também pode ser empregada) e 2-3 ml de clorofórmio ou tetracloreto de carbono; agite. Uma cor violeta indica iodeto. Continue adicionando água de cloro ou solução acidificada de hipoclorito de sódio, gota a gota, a fim de oxidar o iodo a iodato e agite após cada adição. A cor violeta desaparecerá, e uma coloração marrom avermelhada do clorofórmio ou tetracloreto de carbono, devido ao bromo dissolvido (e/ou monocloreto de bromo, BrCl), será obtida, se um brometo estiver presente. Se só o iodeto estiver presente, a solução ficará incolor após o desaparecimento da cor violeta.

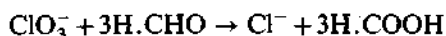
9. **Cloreto, clorato e perclorato na presença uns dos outros.** Cada aníon deve ser testado separadamente. Divida o extrato de soda em 3 partes.

I) Cloreto. Acidifique com ácido nítrico diluído e ferva para expelir o dióxido de carbono. Adicione solução de nitrato de prata; um precipitado branco de cloreto de prata indica a presença de cloreto. O clorato e o perclorato de prata são solúveis em água.

II) Clorato. Qualquer um dos seguintes métodos pode ser empregado.

a) Acidifique com ácido nítrico diluído e adicione um excesso de solução de nitrato de prata; filtre o precipitado de cloreto de prata. Agora coloque um pouco de nitrito de sódio (que reduz o clorato a cloreto), isento de cloreto, e mais solução de nitrato de prata no filtrado; um precipitado branco, floculento, de cloreto de prata indica a presença de clorato.

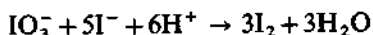
Alternativamente, a redução pode ser efetivada, aquecendo o filtrado com alguns mililitros de solução de formaldeído a 10%; forma-se um precipitado branco de cloreto de prata, se um clorato estiver presente:

$$ClO_3^- + 3H.CHO \rightarrow Cl^- + 3H.COOH$$

b) Acidifique com ácido sulfúrico diluído, adicione um pouco de solução de índigo, seguido de solução de ácido sulfuroso: o índigo será descorado, se um clorato estiver presente.

III) Perclorato. Passe um excesso de dióxido de enxofre pela solução para reduzir o clorato a cloreto, ferva para eliminar o excesso de dióxido de enxofre e precipite o cloreto com solução de sulfato de prata, removendo depois o excesso de prata com uma solução de carbonato de sódio. Evapore a solução resultante até a secura e aqueça ao rubro-escuro (melhor na presença de um pouco de cal, livre de halogeneto) para converter o perclorato em

cloreto. Extraia o resíduo com água e teste para cloreto com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

10. **Iodato e iodeto na presença um do outro.** A adição de ácido diluído a uma mistura de iodato e iodeto resulta na separação de iodo livre, devido à interação entre estes íons:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Nem os iodatos nem os iodetos isoladamente dão essa reação, quando acidificados com ácidos clorídrico, sulfúrico ou acético diluídos a frio.

Teste para iodeto no extrato de soda neutralizado ou em uma solução de sais de sódio pela adição de algumas gotas de água de cloro (ou de solução acidificada de hipoclorito de sódio) e 2-3 ml de clorofórmio ou tetracloreto de carbono; o último torna-se violeta. Adicione um excesso de solução de sulfato de prata a uma outra porção da solução neutra e filtre o iodeto de prata; remova o excesso de sulfato de prata com solução de carbonato de sódio. Passe o dióxido de enxofre pelo filtrado para reduzir o iodato a iodeto, ferva para eliminar o excesso de dióxido de enxofre e adicione solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído. Um precipitado amarelo de iodeto de prata confirma a presença de iodato na substância original.

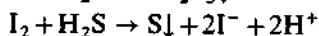
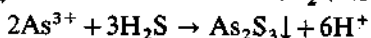
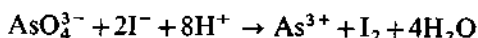
11. **Fosfato na presença de arseniato.** Tanto o arseniato como o fosfato dão um precipitado amarelo, quando aquecidos com solução de molibdato de amônio e ácido nítrico, o primeiro por ebulição e o segundo por aquecimento suave.

Acidifique o extrato de soda com ácido clorídrico diluído, passe em dióxido de enxofre para reduzir o arseniato a arsenito, ferva para eliminar o excesso de dióxido de enxofre (ensaio com papel de dicromato de potássio) e passe sulfeto de hidrogênio pela solução para precipitar o arsênio como sulfeto de arsênio (III); continue passando sulfeto de hidrogênio até não formar mais nenhum precipitado. Filtre, ferva para eliminar o sulfeto de hidrogênio e teste o filtrado para fosfato pela reação de molibdato de amônio ou com o reagente nitrato de magnésio.

Um método alternativo para eliminação do arseniato é o seguinte: acidifique o extrato de soda com ácido clorídrico diluído e então adicione cerca de um quarto do volume de ácido clorídrico concentrado (o volume total deve ser cerca de 10 ml). Adicione 0,5 ml de solução de iodeto de amônio a 10%, aqueça até a ebulição e passe o sulfeto de hidrogênio pela solução, fervendo até a precipitação completa (5-10 minutos). Filtre o sulfeto de arsênio (III) e ferva o sulfeto de hidrogênio, eliminando-o do filtrado. Adicione solução de amônia para alcalinizar o meio e um excesso do reagente nitrato de magnésio. Um precipitado branco indica a presença de um fosfato:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 8H^+ \rightarrow As^{3+} + I_2 + 4H_2O$$

$$2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow + 6H^+$$

$$I_2 + H_2S \rightarrow S\downarrow + 2I^- + 2H^+$$

12. **Fosfato, arseniato e arsenito na presença uns dos outros.** Trate o extrato de soda com ácido sulfúrico diluído até acidificá-lo; aqueça para expelir o dióxido de carbono, torne ligeiramente alcalino com solução de amônia diluída e filtre, se necessário. Adicione alguns mililitros do reagente nitrato

de magnésio e deixe repousar por 5-10 minutos; agite com bastão ou sacuda de vez em quando. Filtre o precipitado branco, cristalino, de fosfato de amônio e magnésio e/ou arseniato de amônio e magnésio (*A*), e guarde o filtrado (*B*). Teste para arsenito no filtrado (*B*), acidificando com ácido clorídrico diluído e passando sulfeto de hidrogênio, quando um precipitado amarelo de sulfeto de arsênio (III) será imediatamente produzido, se o arsenito estiver presente.

Lave o precipitado (*A*) com uma solução 2M de amônia e remova a metade dele para um pequeno béquer com o auxílio de uma espátula limpa. Trate o resíduo sobre o filtro com um pouco de solução de nitrato de prata contendo algumas gotas de ácido acético diluído: um resíduo marrom avermelhado (devido ao Ag_3AsO_4) indica a presença de arseniato. Se o resíduo for amarelo (principalmente Ag_3PO_4), derrame ácido clorídrico 6M no filtro várias vezes, e adicione um pouco de solução de iodeto de potássio e 1-2 ml de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono ao extrato e agite; se a camada orgânica adquirir uma cor púrpura, um arseniato estará presente.

Dissolva o precipitado branco, contido no béquer, em ácido clorídrico diluído, reduza o arseniato (se presente) com dióxido de enxofre ou, melhor, com solução de iodeto de amônio (como foi descrito na reação 11), precipite o arsênio como sulfeto de arsênio (III) com sulfeto de hidrogênio e ferva para eliminar este último do filtrado. Torne o filtrado (*C*) ligeiramente amoniacal e adicione um pouco do reagente nitrato de magnésio: se um fosfato estiver presente, precipitará o fosfato de amônio e magnésio, branco, cristalino.

Tabela IV.2 Separação de sulfeto, sulfito, tiossufato e sulfato. Agite a solução com excesso de $CdCO_3$ recém-preparada e filtre.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="3">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="5">CdS e excesso de $CdCO_3$. Lave e rejeite a água da lavagem. Digerir o resíduo com ácido acético diluído para remover o excesso de carbonato. Um resíduo amarelo indica um sulfeto. Comprove aquecendo com HCl diluído e teste o H_2S desprendido com papel de acetato de chumbo.</td><td colspan="3">Adicione um pequeno excesso de solução* de $Sr(NO_3)_2$, agite, deixe repousar durante a noite e filtre.</td></tr>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">$SrSO_3$ e $SrSO_4$. Lave, trate com HCl diluído e filtre.</td><td rowspan="3">Contém SrS_2O_3. Acidifique com HCl diluído e ferva; o SO_2 é desprendido e o S é lentamente precipitado. Tiossulfato presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>$SrSO_4$. Branco. Sulfato presente. Comprove por fusão com Na_2CO_3 e efetue o teste de nitroprussiato de sódio.</td><td>Contém ácido sulfuroso. Adicione algumas gotas de uma solução diluída de iodo; este último é descorado.** Sulfeto presente.</td></tr>
</table>

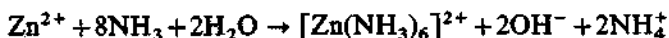
* Solubilidade em g ℓ^{-1}: SrS_2O_3, 250 a 13°C; $SrSO_3$, 0,033 a 17°C.

** Alternativamente, adicione algumas gotas do reagente fucsina; se for descorado, o sulfito estará presente.

Filtre o precipitado, lave com um pouco de água e derrame sobre ele um pouco de solução de nitrato de prata (contendo algumas gotas de ácido acético diluído): formar-se-á fosfato de prata amarelo. Alternativamente, o ensaio de molibdato de amônio pode ser aplicado ao filtrado *(C)*, após a evaporação parcial.

12. **Sulfeto, sulfito, tiossulfato e sulfato na presença uns dos outros.** Por adição de ácido diluído à mistura, o sulfeto de hidrogênio, liberado do sulfeto, e o dióxido de enxofre, liberado do sulfito e tiossulfato, reagem e o enxofre é precipitado; portanto, é necessário empregar um procedimento especial para sua separação (veja Tabela IV.2).

Uma mistura de sais de sódio ou extrato de soda é empregada para essa separação. Um procedimento alternativo para a remoção do sulfeto é o seguinte: trate a solução de sais de sódio com uma solução alcalina de hidróxido de hexaminozincato, $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$, preparada pela adição de solução de amônia à solução de nitrato de zinco, até que o precipitado inicial de hidróxido de zinco tenha se redissolvido, e então adicione um excesso posterior

$$Zn^{2+} + 8NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 2NH_4^+$$

quando o sulfeto de zinco será precipitado e filtrado. O precipitado pode ser tratado com ácido clorídrico diluído e algumas gotas de solução de sulfato de cobre, quando um precipitado preto de sulfeto de cobre (II) indicará sulfeto, ou poderá ser testado para sulfeto da maneira usual.

Um simples método para separação do sulfeto e sulfato consiste em acidificar a solução neutra dos sais alcalinos com ácido clorídrico diluído e adicionar um excesso de solução de cloreto de bário; o sulfato é precipitado como sulfato de bário e é removido por filtração. A produção de um outro

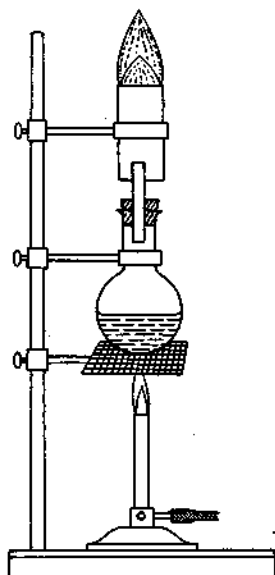



Fig. IV.3

precipitado de sulfato de bário por adição, ao filtrado, de um pouco de ácido nítrico concentrado ou água de bromo, e aquecimento, indica um sulfito.

14. **Sulfeto, sulfito e tiossulfato na presença uns dos outros.** Considera-se que a solução é ligeiramente alcalina e contém sais de sódio dos aníons, por exemplo, o extrato de soda é empregado.

I) Teste uma porção da solução para sulfeto com solução de nitroprussiato de sódio. A formação de uma coloração púrpura indica a presença de um sulfeto.

II) Se o sulfeto estiver presente, remova-o agitando com carbonato de cádmio recém-precipitado e filtre. Teste uma porção do filtrado com solução de nitroprussiato de sódio para certificar-se de que todo o sulfeto foi removido. Quando não houver nenhum sulfeto, trate o restante do filtrado com 1 gota de solução de fenolftaleína e passe dióxido de carbono até que a solução seja descorada. Teste 2-3 ml da solução incolor com 0,5-1 ml do reagente fucsina. Se o reagente for descorado, indicará presença de sulfito.

III) Trate o restante da solução incolor com ácido clorídrico diluído e ferva por alguns minutos. A separação do enxofre indica a presença de um tiossulfato. Alternativamente, pode ser aplicado o ensaio de nitrato de níquel etilenodiamino (Seção **IV.5**, reação 9).

15. **Borato na presença de sais de cobre e bário.** Efetuando o ensaio do borato de etila para boratos (Seção **IV.23**, reação 2), é preciso lembrar que os sais de cobre e bário também podem conferir uma cor verde à chama do álcool. O teste pode ser efetuado, quando os sais de um ou de ambos os metais estão presentes. A mistura de borato, ácido sulfúrico concentrado e etanol é colocada num pequeno frasco de fundo redondo, provido de um bico de vidro e sobre o qual se coloca um tubo largo de vidro, que atua como "chaminé" (Fig. IV.3). A mistura é aquecida suavemente, e os vapores são inflamados no topo do tubo de vidro largo. Uma chama verde confirma a presença de um borato.

Um processo alternativo é dado na Seção **V.2**, reação 10.

16. **Fluoreto, hexafluorsilicato e sulfato na presença uns dos outros.** As seguintes diferenças nas solubilidades dos sais de chumbo são utilizadas nesta separação: o hexafluorsilicato de chumbo é solúvel em água; o fluoreto de chumbo é insolúvel em água, mas solúvel em ácido acético diluído; o sulfato

Tabela IV.3 Detecção de fluoreto, hexafluorsilicato e sulfato na presença uns dos outros. Adicione excesso de solução de acetato de chumbo à solução dos sais de metais alcalinos e filtre a frio.

Resíduo	Filtrado
Lave bem com água fria. Divida em duas partes. I) Porção menor. Adicione excesso de ácido acético diluído e ferva (isto dissolverá qualquer fluoreto de chumbo). Um resíduo branco indica sulfato. O resíduo é solúvel em solução de acetato de amônio. II) Porção maior. Trate cautelosamente com ácido sulfúrico concentrado e teste com um bastão de vidro umedecido. Água leitosa e corrosão do tubo indicam fluoreto.	Adicione a solução de $Ba(NO_2)_2$ e aqueça suavemente. Um precipitado branco, cristalino, indica hexafluorsilicato.

de chumbo é insolúvel em água e em ácido acético diluído em ebulição, mas solúvel em solução de acetato de amônio concentrado.

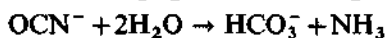
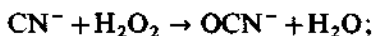
17. **Oxalato na presença de fluoreto.** O fluoreto de cálcio e o oxalato de cálcio são precipitados por solução de oxalato de amônio na presença de ácido acético diluído. O fluoreto pode ser identificado da maneira usual com ácido sulfúrico concentrado ou como descrito abaixo. O oxalato é mais simplesmente detectado, dissolvendo uma porção do precipitado em ácido sulfúrico diluído a quente e então adicionando algumas gotas de solução de permanganato de potássio muito diluído. Este se descora na presença de oxalato.

É útil saber que mesmo o fluoreto de cálcio sólido reage com o reagente alizarina-S — zircônio (compare Seção **IV.17**, reação 6) e, em conseqüência, o ensaio de fluoreto pode ser efetuado na presença de oxalato e fosfato, que interferem em soluções aquosas Os sais de cálcio são precipitados em solução neutra ou fracamente básica. O precipitado é inflamado e digerido com ácido diluído. O resíduo é então testado para fluoreto pelo ensaio da alizarina-S — zircônio; a cor vermelha do reagente desaparece, dando origem a uma coloração amarela (veja Seção **IV.17**, reação 6).

18. **Cloreto e cianeto na presença um do outro.** O cloreto de prata e o cianeto de prata são insolúveis em água, mas solúveis em solução de amônia diluída. Existem três métodos para detecção de cianeto na presença de cloreto.

I) A solução concentrada, ou de preferência a mistura sólida dos sais de sódio, é tratada com cerca de 5 vezes o seu peso de peróxido de hidrogênio a 100 volumes e a mistura aquecida suavemente; desprende-se amônia, que é reconhecida por sua ação sobre o papel de nitrato de mercúrio (I). A solução é então fervida para decompor todo o peróxido de hidrogênio e, em seguida, é testada para cloreto com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O;$$

$$OCN^- + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_3$$

II) O cianeto é precipitado como cianeto de níquel verde-pálido pela adição de um excesso de solução de sulfato de níquel à solução neutra; o todo é filtrado e o excesso de sulfato de níquel é removido, fervendo com solução de hidróxido de sódio e filtrando o precipitado de hidróxido de níquel. O filtrado é acidificado com ácido nítrico diluído e adicionado um excesso de solução de nitrato de prata. Um precipitado branco, floculento, de cloreto de prata confirma a presença de cloreto.

III) A solução da mistura de sais de sódio é tratada com excesso de hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio) sólido (veja Fig. IV.1), a mistura aquecida, e o cianeto de hidrogênio liberado passa para a solução de nitrato de prata acidificada com ácido nítrico diluído; obtém-se um precipitado branco de cianeto de prata. Este método pode ser empregado na presença de íons hexacianoferrato (II) ou ferrocianeto, hexacianoferrato (III) ou ferricianeto, e tiocianato.

Para a detecção de cianeto, cloreto, brometo e iodeto na presença uns dos outros, o cianeto é primeiro removido completamente, e a separação do cloreto, brometo e iodeto deve ser efetuada como foi descrito na reação 8.

O cianeto também pode ser detectado pelo ensaio do azul-da-prússia ou do "tiocianato de ferro (III)" (Seção **IV.8**, reações 4 e 6).

19. Hexacianoferrato (II) ou ferrocianeto, hexacianoferrato (III) ou ferricianeto, e tiocianato na presença uns dos outros.

Tabela IV.4 Separação de hexacianoferrato (II), hexacianoferrato (III) e tiocianato. Acidifique o extrato de soda neutralizado dos sais de sódio com ácido acético, adicione um excesso de uma solução de nitrato de tório e asbesto Gooch e agite bem; filtre.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">O $Th[Fe(CN)_6]$ e asbesto (este é adicionado para facilitar a filtração do precipitado gelatinoso).* Lave com um pouco de água fria. Trate o precipitado sobre o papel de filtro com solução diluída de NaOH; acidifique o extrato alcalino com HCl diluído e adicione algumas gotas de solução de $FeCl_3$.
Um precipitado de azul-da-prússia indica hexacianoferrato (II).</td><td colspan="2">Adicione solução de $CdSO_4$ e um pouco de asbesto Gooch, agite e filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Cor laranja. $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ e asbesto. Extraia com solução de NaOH, acidifique o extrato com HCl diluído, adicione solução de $FeSO_4$ recém-preparada. Um precipitado de azul-da-prússia indica presença de hexacianoferrato (III).</td><td>Adicione solução de $FeCl_3$ e éter. Coloração vermelha do éter confirma a presença de tiocianato.</td></tr>
</table>

* A polpa do papel de filtro (por exemplo, na forma de um acelerador de filtração Whatman) não pode ser usada, pois a matéria orgânica pode causar uma redução apreciável do hexacianoferrato (III).

20. Detecção de ácidos orgânicos (oxalato, tartarato, citrato, benzoato, succinato, acetato, formiato e salicilato) na presença uns dos outros. Mescle muito bem a mistura de ácidos e/ou seus sais com 3-4 vezes o volume de carbonato de sódio anidro, adicione água o suficiente para dissolver o carbonato de sódio, aqueça sob refluxo durante 15 minutos e filtre. Lave e rejeite o resíduo. O filtrado será denominado extrato de soda. Acidifique aos poucos o filtrado e a água de lavagem com ácido nítrico diluído, agitando com bastão (use papel de tornassol para teste), ferva suavemente para expelir o dióxido de carbono e deixe esfriar. Adicione solução de amônia diluída em pequenas porções, agitando com bastão até alcalinizá-la. Filtre, se não estiver límpida. É aconselhável ferver suavemente por 1-2 minutos para remover qualquer excesso considerável de amônia. A solução resultante estará livre de metais pesados e quase neutra, e será conhecida como extrato de soda neutralizado (veja Tabela IV.5).

Nota. Com o reagente de Fenton e uma solução neutra de um citrato, obtém-se uma cor amarela ou marrom, mas não há precipitação de ferro; com um oxalato, o ferro é precipitado como hidróxido.

Procedimento A: separação de benzoato e succinato. Ferva os sais de ferro (III) precipitados com um pouco de solução de amônia diluída, filtre o hidróxido de ferro (III) precipitado e rejeite o precipitado; ferva para eliminar o excesso de amônia do filtrado. Divida o filtrado em duas partes.

Tabela IV.5 Separação e detecção de ácidos orgânicos.* Adicione solução de $CaCl_2$ ao extrato de soda neutralizado a frio, friccione as paredes do recipiente com um bastão de vidro, deixe repousar por 10 minutos, agitando ocasionalmente; filtre.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th colspan="4">Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Pode ser oxalato de cálcio (formado imediatamente) ou tartarato de cálcio (formado em repouso).**
Lave. Ferva com ácido acético diluído e filtre.</td><td colspan="4">Adicione mais solução de $CaCl_2$, ferva sob refluxo pelo menos por 5 minutos. Pode formar gradualmente um precipitado; filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="3">Filtrado</th></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th><td rowspan="5">Citrato de cálcio. Cor branca.
Citrato presente.
Divida em 2 partes:
I) Confirme pelo ensaio de Deniges.
II) Dissolva em HCl diluído, converta em solução neutra com solução de NH_3 etc., e adicione solução de $CdCl_2$. Precipitado branco, gelatinoso.</td><td colspan="3">Se o citrato estiver presente, evapore à secura em banho-maria, adicione um pouco de água fria e filtre separando qualquer resíduo de citrato de cálcio. Se o citrato estiver ausente, prossiga com a solução. Adicione solução de $FeCl_3$; filtre (se necessário).</td></tr>
<tr><td rowspan="4">CaC_2O_4.
Dissolva em um pouco de HCl diluído, adicione solução de NH_3 em ligeiro excesso. Precipitado branco insolúvel em ácido acético diluído.
Oxalato presente.
Confirme pelo ensaio de resorcinol, ou por descoramento de uma solução diluída acidificada de $KMnO_4$ a 60-70°C.</td><td rowspan="4">Pode conter tartarato de cálcio. Teste a solução neutra com o reagente de Fenton, coloração violeta (veja Nota), ou pelo ensaio do espelho de prata para tartarato. Confirme pelo ensaio de hidróxido de cobre.</td><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Benzoato de ferro (III) e/ou succinato de ferro (III).
Separação pelo procedimento A.</td><td colspan="2">Colorido. Dilua, ferva e filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Formiato básico de ferro (III) e acetato básico de ferro (III).
Separação pelo procedimento B.</td><td>Colorido.
I) Violeta — salicilato. Confirme pelo ensaio de óleo de gaultéria.
II) Azul intenso ou preto esverdeado — galato ou tanato.***</td></tr>
</table>

* Veja Seção V.18, Tabela V.29, para um procedimento ligeiramente modificado.
** Deve ser lembrado que os fosfatos, fluoretos, sulfatos etc. são precipitados por solução de cloreto de cálcio.
*** Galatos e tanatos raramente ocorrem em análise qualitativa geral.

Trate uma porção com solução de cloreto de bário e filtre o precipitado formado. O resíduo consiste em succinato de bário. Confirme a presença do succinato pelo ensaio de fluoresceína. Acidifique a segunda porção do filtrado com ácido clorídrico diluído, quando o ácido benzóico será separado por resfriamento. Ele pode ser identificado por seu ponto de fusão.

Procedimento B: formiatos e acetatos na presença um do outro.

Formiato. I) Na ausência de tartaratos, citratos e agentes redutores. Adicione solução de nitrato de prata ao extrato de soda neutralizado; um precipitado branco, que é convertido por ebulição em um depósito preto de prata,

indica formiato. Uma pequena quantidade da substância sólida pode ser tratada com ácido sulfúrico concentrado, quando o monóxido de carbono (queima com chama azul) se desprender a frio.

II) Na presença de tartaratos, citratos e agentes redutores. Acidifique a mistura com ácido sulfúrico diluído e destile. Uma solução de ácidos fórmico e acético passará no destilado. Neutralize o destilado com solução de amônia diluída, ferva para eliminar o excesso de amônia (se necessário) e teste como no item I.

Acetato. Se outros ácidos orgânicos estão presentes, obtenha a solução dos ácidos misturados como no item II; do contrário, empregue o extrato de soda neutralizado. Ferva sob refluxo com um volume igual de solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico diluído; este decomporá o ácido fórmico. Destile o ácido acético, neutralize e teste com solução de cloreto de ferro (III).

Se o sólido estiver disponível, o ensaio de cacodilo poderá ser empregado.

Para outros métodos de separação e detecção de aníons selecionados, veja Seção **VI.7**.

V

ANÁLISE QUALITATIVA SISTEMÁTICA INORGÂNICA

V.1 INTRODUÇÃO. No esquema de análise a ser descrito nas páginas seguintes, admite-se que o estudante já esteja familiarizado com os ensaios e operações descritos nos capítulos precedentes. Será mostrado como esses fatos isolados são incorporados aos métodos sistemáticos da análise qualitativa, aplicáveis não só a substâncias sólidas simples, mas também a misturas de sólidos, a líquidos, a ligas e a substâncias "insolúveis", isto é, substâncias que são insolúveis em água-régia e solventes ácidos.

Deve-se enfatizar que o objetivo da análise qualitativa não é simplesmente detectar os constituintes de uma dada mistura; um objetivo, igualmente importante, é determinar de modo aproximado as quantidades relativas de cada componente. Para esse fim, é comumente empregada uma amostra de 0,5 a 1,0 g da substância; as quantidades relativas dos vários precipitados dão uma estimativa das proporções dos constituintes presentes.

Toda análise é dividida em três partes:

1. **Análise preliminar.** Inclui preliminarmente os ensaios por via seca, o estudo dos produtos voláteis com solução de hidróxido de sódio (para amônio) e com ácido sulfúrico diluído e concentrado (para radicais ácidos ou aníons).
2. **Análise para íons metálicos (catíons) em solução.**
3. **Análise para aníons em solução.**

A substância a ser analisada pode ser: *A*) sólida e não-metálica; *B*) um líquido (solução); *C*) um metal ou liga; *D*) uma substância "insolúvel". Cada um destes casos será examinado separadamente.

V.2 ENSAIOS PRELIMINARES EM AMOSTRAS SÓLIDAS NÃO-METÁLICAS.

1. **Aparência.** A aparência da substância deve ser cuidadosamente observada; uma lente ou um microscópio devem ser usados, se necessário. Verificar se a amostra é cristalina ou amorfa, se é magnética e se possui alguma característica de odor ou cor.

Alguns dos compostos coloridos que ocorrem mais comumente são relacionados a seguir.

Vermelho: Pb_3O_4, As_2S_2, HgO, HgI_2, HgS, Sb_2S_3, CrO_3, Cu_2O, $K_3[Fe(CN)_6]$; os dicromatos têm cor vermelha alaranjada; os permanganatos e o alume de cromo têm cor púrpura avermelhada.

Rosa: sais hidratados de manganês e de cobalto.

Amarelo: CdS, As_2S_3, SnS_2, PbI_2, HgO (precipitado), $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$; cromatos; cloreto e nitrato de ferro (III).

Verde: Cr_2O_3, Hg_2I_2, $Cr(OH)_3$; sais de ferro (II), por exemplo, $FeSO_4.7H_2O$, $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$; sais de níquel; $CrCl_3.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CuCO_3$, K_2MnO_4.

Azul: sais de cobalto anidros; sais de cobre (II) hidratados; azul-da-prússia.

Marrom: PbO_2, CdO. Fe_3O_4, Ag_3AsO_4, SnS, Fe_2O_3 e $Fe(OH)_3$ (marrom avermelhado).

Preto: PbS, CuS, CuO, HgS, FeS, MnO_2, Co_3O_4, CoS, NiS, Ni_2O_3, Ag_2S, C.

A cor da solução obtida deve ser observada quando a substância é dissolvida em água ou em ácidos diluídos, pois tal fato pode, com freqüência,

Tabela V.1 Ensaio por aquecimento

Observação	Inferência
a) A substância muda de cor.	
1. Enegrecimento por separação de carbono, freqüentemente acompanhado de combustão.	Substâncias orgânicas, por exemplo, tartaratos e citratos.
2. Enegrecimento, não acompanhado de combustão ou odor.	Cu, Mn e sais de Ni a uma temperatura muito elevada.
3. Amarela quando quente, branca quando fria	ZnO e muitos sais de Zn.
4. Marrom amarelada quando quente, amarela quando fria.	SnO_2 ou Bi_2O_2.
5. Amarela quando quente, amarela quando fria.	PbO e alguns sais de Pb.
6. Marrom quando quente, marrom quando fria.	CdO e muitos sais de Cd.
7. Vermelha a preta quando quente, marrom quando fria.	Fe_2O_3.
b) Um sublimado é formado.	
1. Sublimado branco.*	$HgCl_2$, $HgBr_2$, Hg_2Cl_2, halogenetos de amônio, As_2O_2, Sb_2O_3, certos compostos orgânicos voláteis (ácido oxálico, ácido benzóico).
2. Sublimado cinza, facilmente convertido em glóbulos por atrito.	Hg.
3. Sublimado verde-aço; odor de alho.	As.
4. Sublimado amarelo.	S (funde-se por aquecimento), As_2S_3, HgI_2 (vermelho, quando sofre atrito com bastão de vidro).
5. Sublimado preto azulado; vapor violeta.	I.
6. Preto; vermelho por trituração.	HgS.

* Se um sublimado branco se forma, aqueça com 4 vezes o seu volume de carbonato de sódio anidro e um pouco de cianeto de potássio num tubo de calcinação. Um espelho cinza, convertido em glóbulos, quando sofre atrito com um bastão de vidro, indica Hg; um espelho preto acastanhado, produzindo um sublimado branco e um odor de alho, quando aquecido num tubo largo, indica As; a amônia, que se desprende no ensaio com papel de nitrato de Hg (I), indica sais de amônio.

Tabela V.1 Ensaio por aquecimento (continuação)

Observação	Inferência
c) Desprendimento de um gás ou vapor.	
1. Desprendimento de água; teste com papel de tornassol.	Compostos com água de cristalização (freqüentemente ocorre mudança de cor), sais de amônio, sais ácidos, oxiácidos, hidróxidos.
A água é alcalina.	Sais de amônio.
A água é ácida.	Sais de ácidos fortes (sais ácidos) facilmente decompostos.
2. Desprendimento de oxigênio (reacende lasca de madeira incandescente).	Nitratos, cloratos, percloratos, bromatos, iodatos, peróxidos, persais e permanganatos.
3. Desprendimento de óxido de dinitrogênio (reacende lasca de madeira incandescente); desprendimento de vapor.	Nitrato de amônio ou nitrato misturado com sais de amônio.
4 Fumaças marrom-escuras ou avermelhadas (óxidos de nitrogênio); reação ácida.	Nitratos ou nitritos de metais pesados.
5. Desprendimento de dióxido de carbono (turva a água de cal).	Carbonatos, hidrogenocarbonatos, oxalatos e compostos orgânicos.
6. Desprendimento de monóxido de carbono (queima com chama azul, formando dióxido de carbono); gás venenoso.	Oxalatos.
7. Desprendimento de cianogênio (queima com chama violeta e odor característico); gás muito venenoso.	Cianetos de metais pesados, por exemplo, de Hg e Ag; $K_3[Fe(CN)_6]$.
8. Desprendimento de acetona (queima com chama luminosa).	Acetatos.
9. Desprendimento de amônia (odor; torna azul o papel de tornassol vermelho; torna preto o papel de nitrato de mercúrio (I)).	Sais de amônio; certas aminas complexas.
10. Desprendimento de fosfina (odor de peixe; inflamável); muito venenoso.	Fosfitos e hipofosfitos.
11. Desprendimento de SO_2 (odor de enxofre queimado; torna verde o papel de dicromato de potássio, descora a solução de fucsina).	Sulfitos normais e ácidos; tiossulfatos; certos sulfatos.
12. Desprendimento de H_2S (odor de ovos podres; torna preto o papel de acetato de chumbo, ou amarelo o papel de acetato de cádmio).	Sulfetos ácidos, sulfetos hidratados.
13. Desprendimento de cloro (gás verde amarelado; branqueia o papel de tornassol; torna azul o papel de iodo-amido); muito venenoso.	Cloretos instáveis, como os de Cu, Au e Pt; cloretos na presença de agentes oxidantes.
14. Desprendimento de bromo (vapor marrom avermelhado; odor sufocante; torna vermelho o papel de fluoresceína).	Brometos semelhantes aos cloretos anteriores.
15. Desprendimento de iodo (vapor violeta, condensado em cristais pretos).	Iodo livre e certos iodetos.

fornecer valiosas informações. As seguintes cores correspondem aos íons presentes na solução (os catíons estão hidratados).

Azul: cobre (II); verde: níquel, ferro (II), cromo (III), manganatos; amarelo: cromatos, hexacianoferrato (II), ferro (II); vermelho-laranja: dicromatos; púrpura: permanganatos; rosa: cobalto, manganês (II).

A substância deve ser reduzida a um pó fino num almofariz apropriado, antes de iniciar os procedimentos dos ensaios seguintes. Geralmente, tais ensaios fornecem uma grande quantidade de informações úteis; são efetuados rapidamente (10-15 minutos) e nunca devem ser ignorados.

2. **Aquecimento num tubo de ensaio.** Coloque uma pequena quantidade (4-5 mg) da substância num tubo de ensaio seco, de tal modo que não deixe resíduos aderentes nas paredes, e aqueça cautelosamente; o tubo deve ficar quase na posição horizontal. A temperatura deve ser elevada gradualmente e qualquer mudança que ocorra deve ser anotada com cuidado.

3. **Colorações da chama.** Coloque uma pequena quantidade (3-4 mg) da substância num vidro de relógio, umedeça com um pouco de ácido clorídrico concentrado e introduza um pouco da mistura, colocada num fio de platina limpo, na base de uma chama não-luminosa do bico de Bunsen (Tabela V.2). Um método alternativo é mergulhar o fio de platina no ácido clorídrico concentrado, contido num vidro de relógio, e depois na substância, de modo que uma quantidade suficiente desta fique aderida ao fio de platina e o ensaio possa ser efetuado.

A chama de sódio mascara a de outros elementos como, por exemplo, a do potássio. As misturas podem ser facilmente detectadas com o espectroscópio de visão direta (veja Fig. II.4). Um método menos preciso é observar a chama através de duas espessuras de vidro de cobalto, nas quais a cor amarela, devida ao sódio, é mascarada ou absorvida, e as outras são modificadas, como consta na Tabela V.3.

Tabela V.2 Ensaio da chama

Observação	Inferência
Chama amarelo-dourada persistente	Sódio
Chama violeta (lilás)	Potássio
Chama vermelho-carmim	Lítio
Chama vermelho-tijolo (vermelha amarelada)	Cálcio
Chama carmesim	Estrôncio
Chama verde amarelada	Bário (molibdênio)
Chama verde	Boratos, cobre (tálio)
Chama azul-pálida (fio lentamente corroído)	Chumbo, arsênio, antimônio, bismuto, cobre

Tabela V.3 Ensaio da chama com vidro de cobalto

Coloração da chama	Coloração da chama através do vidro de Co	Inferência
Amarelo-dourada	Nada	Sódio
Violeta	Carmesim	Potássio
Vermelho-tijolo	Verde-clara	Cálcio
Carmesim	Púrpura	Estrôncio
Verde amarelada	Verde azulada	Bário

Tabela V.4 Ensaio de redução com carvão vegetal

Observação	Inferência
1. A substância crepita.	Sais cristalinos, por exemplo, NaCl, KCl.
2. A substância deflagra.	Nitratos, nitritos, cloratos, percloratos, iodatos, permanganatos.
3. A substância funde e é absorvida pelo carvão vegetal ou forma uma pérola líquida.	Sais de elementos alcalinos e alguns sais de elementos alcalino-terrosos.
4. A substância é infusível e incandescente, ou forma uma incrustação sobre o carvão.	Aplicar ensaio *b*, abaixo.

Tabela V.5 Calcinação com Na_2CO_3 em carvão vegetal

Observação	Inferência
1. Branco, infusível e incandescente quando quente.	BaO, SrO, CaO, MgO (resíduo alcalino ao papel de tornassol). Al_2O_3, ZnO, SiO_2 (resíduo não-alcalino ao papel de tornassol).
2. Incrustação sem metal:	
branca, amarela quando quente;	ZnO.
branca, com odor de alho;	As_2O_3.
marrom.	CdO.
3. Incrustação com metal:	
branca, metal quebradiço;	Sb.
amarela, metal quebradiço;	Bi.
amarela, metal maleável, que marca o papel.	Pb.
4. Metal sem incrustação:	
Partículas metálicas cinzentas, atraídas por ímã.	Fe, Ni, Co.
Pérolas maleáveis.	Ag, Sn (branco), Cu (flocos vermelhos), Au.

4. **Redução com carvão vegetal.** *a*) Aqueça, utilizando a chama de um maçarico de sopro, um pouco da substância (3-4 mg) vertida numa pequena cavidade feita num pedaço de carvão vegetal (Tabela V.4).

b) Misture a substância (3-4 mg) com duas vezes o seu volume de carbonato de sódio anidro, coloque a mistura numa cavidade feita num pedaço de carvão vegetal e aqueça na chama redutora do maçarico de sopro.

O carbonato de sódio converte um sal metálico num carbonato ou óxido por aquecimento e, portanto, a redução ocorre mais rapidamente que com apenas o carvão vegetal, como no item *a*. Além disso, o carbonato de sódio age como um fundente e, no estado fundido, protege de oxidação qualquer glóbulo metálico que possa ter-se formado por baixo dele.

Os compostos de enxofre são reduzidos a sulfetos por esse tratamento e o resíduo pode ser misturado com água e, quando colocado em contato com uma moeda de prata, produzirá uma mancha de cor marrom a preta de sulfeto de prata (reação Hepar); ou então pode ser extraído com um pouco de água e filtrado numa solução de nitroprussiato de sódio recém-preparada, quando uma coloração púrpura instável indicará a presença de enxofre (ver Seção **IV.6**, reação 5, e Tabela V.5).

c) Umedeça a substância ou o resíduo do ensaio *b* com 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e provoque forte combustão (Tabela V.6).

Tabela V.6 Calcinação com sais de Co

Observação	Inferência
1. Resíduo azul.	Al_2O_3, fosfatos, arseniatos, silicatos, boratos.
2. Resíduo verde.	ZnO.
3. Resíduo rosa.	MgO.

5. **Reações da pérola de bórax** (Tabela V.7). Prepare uma pérola de bórax numa alça de fio de platina, mergulhando o fio quente no bórax e aquecendo até se tornar incolor e transparente. Coloque uma diminuta quantidade da substância em contato com a pérola de bórax quente e aqueça na chama externa ou oxidante. Observe a cor quando a pérola está quente e também quando está fria. Aqueça a pérola na chama interna ou redutora e observe as cores nos estados quente e frio. As pérolas coloridas são obtidas com compostos de cobre, ferro, cromo, manganês, cobalto e níquel (veja, contudo, Seção **VII.25,** Tabela VII.8).

Tabela V.7 Ensaio da pérola de bórax

Chama oxidante	Chama redutora	Metal
1. Verde quando quente, azul quando fria.	Incolor quando quente, vermelho-opaca quando fria.	Cobre.
2. Marrom amarelada ou vermelha quando quente, amarela, quando fria.	Verde, quente e fria.	Ferro.
3. Amarelo-escura quando quente, verde quando fria.	Verde, quente e fria.	Cromo.
4. Violeta (ametista) quente e fria.	Verde, quente e fria.	Manganês.
5. Azul, quente e fria.	Azul, quente e fria.	Cobalto.
6. Marrom avermelhada quando fria.	Cinza ou preta e opaca quando fria.	Níquel.

A presença de manganês e cromo é confirmada pela fusão da substância com carbonato de sódio e nitrato de potássio em lâmina de platina ou caco de porcelana. Uma massa verde por resfriamento indica manganês; uma massa amarela, cromo. O ensaio da pérola de carbonato de sódio também pode ser empregado (Seção **II.2**, reação 7).

Uma reação útil, que pode ser levada a efeito neste estágio, é o ensaio da pérola microcósmica (Seção **II.2**, reação 6). Este ensaio se desenvolve numa alça de fio de platina, da mesma forma que o ensaio da pérola de bórax. A presença de um esqueleto branco (de sílica) no vidro colorido indica silicato. O óxido de estanho (IV), SnO_2, dissolve-se lentamente na pérola e pode ser tomado erroneamente como sílica.

6. **Ensaio para íons amônio.** Ferva cerca de 0,1 g da substância com solução de hidróxido de sódio. O desprendimento de amônia, detectada pelo seu odor e sua ação sobre o papel de tornassol vermelho e papel de filtro enso-

pado em solução de nitrato de mercúrio (I),[1] indica a presença de um sal de amônio.

Nota. Deve-se ter grande cuidado ao aquecer misturas contendo soluções de hidróxidos de álcalis, por causa de seu efeito destrutivo sobre os olhos. Essas misturas tendem a "pular" e devem ser aquecidas, de preferência, na capela. Em nenhuma circunstância se deve inalar os vapores, enquanto se aquece a mistura.

Os detalhes experimentais do ensaio para amônia, que se seguem, são valiosos também para outros gases (com apropriadas modificações de reagentes). Para evitar a necessidade de segurar o papel de teste (tornassol etc.) no vapor, o aparelho mostrado na Fig. V.1 pode ser empregado; o papel de teste é mantido na extremidade superior de um tubo de vidro largo. Se a amônia estiver presente, o papel de tornassol deverá mostrar um gradual desenvolvimento da cor, de baixo para cima, para tornar-se uniformemente azul; manchas azuis esparsas indicam que as gotículas da solução alcalina entraram em contato com o papel. Isso pode ser evitado, se se desejar, inserindo um chumaço de algodão, frouxamente, na parte superior do tubo de ensaio.

Fig. V.1

Se o gás que se desprende é solúvel em água, e a solução deve ser usada para ensaios posteriores, pode-se usar o aparelho mostrado na Fig. IV.1 (com o tubo de descarga de diâmetro satisfatório e cerca de duas vezes o comprimento do tubo de ensaio ou balão de destilação, para evitar o perigo da "sucção de retorno"). No presente caso, a amônia pode ser absorvida em 3-4 ml de água destilada. Adicionando o reagente de Nessler (Seção **III.38**, reação 2, o segundo método de preparação é recomendado), um precipitado laranja ou marrom confirma a presença de amônia. Esse ensaio é extremamente sensível e, a fim de estabelecer a presença da amônia desprendida, devemos obter um precipitado, e não uma coloração.

1. Também pode ser empregado o papel de reação à gota, tratado com ácido tânico e solução de nitrato de prata (veja Seção **III.38**, reação 7).

Tabela V.8 Ensaio com H_2SO_4 diluído

Observação	Inferência
1. Desprendimento de gás incolor com efervescência; o gás é inodoro e produz turbidez na água de cal.* (F)	CO_2, proveniente de carbonato ou hidrogenocarbonato.
2. Desprendimento de vapores nitrosos, reconhecidos por sua coloração marrom avermelhada; torna preto azulado o papel de iodeto de potássio – amido. (F)	NO_2, proveniente de nitrito.
3. Desprendimento de gás verde amarelado com odor sufocante; avermelha e depois branqueia o papel de tornassol; torna azul o papel de KI – amido; muito venenoso.	Cl_2, proveniente de hipoclorito.
4. Odor de acetileno; queima com chama luminosa e fumarenta. (F)	C_2H_2, proveniente de carbureto.
5. Desprendimento de gás incolor com odor sufocante; torna verde o papel de filtro umedecido com solução de dicromato de potássio acidificada; descora a solução de fucsina.	SO_2, proveniente de sulfito.
6. Desprendimento de gás incolor; apresenta os resultados acima para SO_2; deposita-se enxofre na solução.	SO_2 e S, provenientes de tiossulfato.
7. Desprendimento de gás incolor; odor de ovos podres; enegrece o papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo; o papel de acetato de cádmio torna-se amarelo.	H_2S, proveniente de sulfeto.**
8. Desprendimento de gás incolor; apresenta os resultados acima para H_2S; deposita-se enxofre na solução.	H_2S e S, provenientes de polissulfeto.
9. Odor de vinagre.	CH_3COOH, proveniente de acetato.
10. Desprendimento de gás incolor; odor de amêndoas amargas;*** altamente venenoso.	HCN, proveniente de cianeto ou de hexacianoferratos (III) e (II) solúveis.
11. Desprendimento de gás incolor; reaviva a lasca de madeira incandescente.	O_2, proveniente de peróxidos e peroxissais de metais alcalinos e alcalino-terrosos.
12. Desprendimento de gás incolor, cujo odor acre lembra o de SO_2; produz turbidez na água de cal.	CO_2 e um pouco de HCNO, provenientes de cianato.
13. Em ebulição, forma-se uma solução amarela e desprende-se SO_2 (solução de fucsina descora-se etc.).	SO_2 etc., provenientes de tiocianato.

* Magnesita, dolomita e alguns outros carbonatos naturais dão pouco ou nenhum CO_2 a frio; CO_2 é facilmente desprendido por aquecimento.

** Muitos sulfetos, especialmente os naturais, não são afetados por H_2SO_4 diluído; desprende-se H_2S por aquecimento com HCl concentrado, puro, ou com um pouco de estanho.

*** Se há suspeita da presença de cianeto, aqueça cuidadosamente (banho-maria) 5 mg da mistura num pequeno tubo de ensaio (75 × 10 mm) com 5-10 gotas de H_2SO_4 1M; coloque um papel de filtro, umedecido no centro com 1 gota de solução de NaOH, sobre a boca do tubo. Depois de 2 minutos, trate a gota do papel com 1 gota de solução de $FeSO_4$, aqueça e adicione 1-2 gotas de solução 6M de HCl. Uma coloração azul indica a presença de cianeto. Para outro ensaio, veja Seção **IV.8**, reação 1. O cianeto de mercúrio (II) é atacado lentamente.

7. Ação do ácido sulfúrico diluído. Trate 0,1 g da substância num pequeno tubo de ensaio com 2 ml de ácido sulfúrico 1M e observe se alguma reação

ocorre a frio (indicado por F). Aqueça lentamente e observe o efeito produzido (Tabela V.8).

8. **Ação do ácido sulfúrico concentrado.** Trate uma pequena quantidade (digamos 0,1 g) da substância com 1-2 ml de ácido sulfúrico concentrado e aqueça a mistura suavemente, mantendo a boca do tubo afastada do observador. (Se há suspeita da existência de cloratos e permanganatos, a partir dos ensaios preliminares de redução com carvão vegetal, devem ser usadas quantidades muito pequenas, cerca de 0,02 g, uma vez que poderá ocorrer explosão por aquecimento.)

Se a substância reagiu com ácido sulfúrico diluído, a adição de ácido concentrado pode provocar uma forte reação com rápido desprendimento de gás, que pode levantar uma salpicadura de ácido. Neste caso, é melhor adicionar ácido sulfúrico diluído, gota a gota, a uma outra porção da substância, até que a reação cesse, e, então, adicionar 2-3 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Os seguintes resultados podem ser obtidos (Tabela V.9):

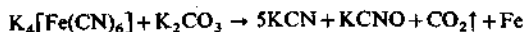
Tabela V.9 Ensaios com H_2SO_4 concentrado

Observação	Inferência
1. Desprendimento de um gás incolor, com odor acre, que se esfumaça no ar; fumaças brancas de NH_4Cl em contato com o bastão de vidro umedecido com solução de NH_3 concentrada; desprende-se Cl_2 por adição de MnO_2 precipitado (branqueia o papel de tornassol; torna azul o papel de KI – amido).	HCl, proveniente de cloreto.
2. Desprendimento de gás, com odor acre, coloração avermelhada, que se esfumaça no ar úmido; por adição de MnO_2 precipitado, há um aumento da quantidade de fumaças avermelhadas com odor de bromo (as fumaças colorem de vermelho-laranja o papel de amido umedecido, ou torna vermelho o papel de fluoresceína).	HBr e Br_2, provenientes de brometo.
3. Desprendimento de vapores de cor violeta, acompanhados de fumaças ácidas de odor acre e freqüentemente SO_2 e mesmo H_2S.	HI e I_2, provenientes de iodeto.
4. Desprendimento de fumaças de cor marrom avermelhada (semelhantes em cor ao bromo); passando-as na água, obtêm-se os ácidos crômico e clorídrico, ambos facilmente identificáveis (pelo precipitado amarelo de $PbCrO_4$ em solução de NH_3 em excesso, solução de acetato de chumbo e solução de ácido acético; ou pelo ensaio do "pentóxido de cromo").	CrO_2Cl_2, proveniente de cloreto na presença de cromato.
5. Desprendimento de fumaças ácidas acres, freqüentemente de cor marrom pela ação de NO_2; a cor depende da adição de aparas de cobre (se nitritos estiverem ausentes).	HNO_2 e NO_2, provenientes de nitrato.
6. Desprendimento de gás amarelo a frio, com odor característico; explosão ou estalidos por aquecimento (PERIGO).	ClO_2, proveniente de clorato.
7. Desprendimento de gás verde amarelado; odor irritante; branqueia o papel de tornassol, torna azul o papel de KI – amido; muito venenoso.	Cl_2, proveniente de cloreto na presença de agente oxidante.

Tabela V.9 Ensaios com H_2SO_4 concentrado (continuação)

Observação	Inferência
8. Aparência oleosa do tubo a frio; a quente, desprende-se um gás acre que corrói o vidro; se um bastão de vidro umedecido é introduzido no vapor, deposita-se um precipitado gelatinoso de ácido silícico sobre o bastão.	HF, proveniente de fluoreto ou silicofluoreto.
9. Desprendimento de fumaças de cor púrpura, com explosão (GRANDE PERIGO).	Mn_2O_7, proveniente de permanganato.
10. Desprendimento de gás incolor; queima com chama azul; não há carbonização.	CO, proveniente de formiato, oxalato, cianeto e hexacianoferratos (III) ou (II).*
11. Desprendimento de gás incolor; produz turbidez na água de cal e também queima com uma chama azul; não há enegrecimento.	CO e CO_2, provenientes de oxalato.
12. Desprendimento de gás incolor; queima com uma chama azul e/ou turva a água de cal; se o aquecimento continua, desprende-se SO_2, e o resíduo no tubo: *a)* carboniza-se rapidamente, com odor de açúcar queimado; *b)* carboniza-se lentamente, acompanhado de vapores irritantes.	CO, CO_2 e SO_2, provenientes de: *a)* tartarato; *b)* citrato.
13. Desprendimento de fumaças irritantes.	Benzoato.
14. Odor acre de vinagre.	CH_3COOH, proveniente de acetato.
15. Coloração carmesim-escuro do ácido.	Galato.
16. Coloração púrpura acastanhada do ácido.	Tanato.
17. Desprendimento de gás incolor; reaviva a lasca de madeira incandescente.	O_2, proveniente de peróxidos, alguns peroxissais ou cromato.
18. Desprendimento de gás incolor, queima com chama azul, produz uma solução de forte cor azul.	CO e $CoSO_4$ anidro, provenientes de hexacianocobaltato (III).**
19. Coloração amarela a frio; por aquecimento, produz forte reação COS (queima com chama azul), SO_2 (descora a solução de fucsina etc.) e enxofre livre.	COS, SO_2 e S, provenientes de tiocianato.
20. Fumaças vermelhas de Br_2 (tornam vermelho o papel de fluoresceína); também se desprende O_2.	Br_2 e O_2, provenientes de bromato.

* Se os hexacianoferratos (II) ou (III) estão presentes, devem ser destruídos antes de se proceder à análise de catíons, pois eles produzem precipitados, quando a solução é acidificada e fervida, além de provocar outros efeitos perturbadores. Isso pode ser feito aquecendo cerca de 1 g da mistura com 3-4 ml de ácido sulfúrico concentrado, num cadinho de porcelana colocado em posição inclinada sobre a chama e dirigindo esta última para a parte superior do cadinho. O aquecimento continua até que não haja mais desprendimento de fumaças de trióxido de enxofre. O resíduo é, então, tratado com um pouco de ácido sulfúrico concentrado, aquecido suavemente com adição de água em pequenas quantidades. O conteúdo total é, depois, fervido por cerca de 5 minutos e filtrado quando frio. O filtrado pode ser analisado para todos os metais, exceto chumbo, estrôncio e bário, os quais, se presentes, serão encontrados no resíduo. Alternativamente, os cianetos complexos podem ser eliminados da mistura, fundindo-a com uma quantidade igual, em peso, de carbonato de sódio ou potássio, num cadinho de porcelana; cianatos e cianetos solúveis são formados e podem ser extraídos com água; o ferro metálico residual pode ser dissolvido em ácido clorídrico diluído:

$$K_4[Fe(CN)_6] + K_2CO_3 \rightarrow 5KCN + KCNO + CO_2\uparrow + Fe$$

** Raramente encontrado em análise qualitativa de rotina; um ensaio característico é o do precipitado branco insolúvel em ácido nítrico, produzido com solução de sulfato de ferro (II) (veja cobalto, Seção III.26, reação 4).

9. **Ensaio para nitrato (ou nitrito).** Se o amônio foi encontrado na reação 6, a ebulição continuará, até que nenhum traço de amônia possa mais ser detectado por sua ação sobre o papel de nitrato de mercúrio (I) ou papel de tornassol vermelho. Adicione um pouco (digamos, 0,1 g) de alumínio em pó ou zinco em pó, ou liga de Devarda finamente pulverizada, à solução resfriada e aqueça a mistura suavemente. Remova a chama tão logo comece o desprendimento de hidrogênio (com alumínio em pó, a reação pode tornar-se violenta; o resfriamento com água de torneira pode ser necessário para moderar o vigor da reação).

Se se desprende amônia, detectada pelo seu odor e sua ação sobre o papel de tornassol e sobre o papel de filtro embebido em solução de nitrato de mercúrio (I), [1] então, a presença de um nitrato ou nitrito é indicada (veja Seção **IV.18**, reação 4). Geralmente, a presença de um nitrito será também detectada na reação com ácido sulfúrico diluído (veja reação 7); se o nitrito estiver ausente, só a presença do nitrato será indicada.

Os cianetos, tiocianatos, hexacianoferratos (II) e (III) também produzem amônia sob essas condições experimentais. A reação é um tanto mais lenta no caso desses aníons; um período de 5 minutos pode passar antes que a amônia, proveniente dos hexacianoferratos (II) e (III), possa ser detectada. Se estes estão presentes, ou supondo que estejam, como resultado dos ensaios preliminares, principalmente aqueles com ácido sulfúrico concentrado, devem ser removidos da seguinte forma: trate o extrato de soda com excesso de sulfato de prata, livre de nitrato, aqueça a mistura a cerca de 60°C, agite vigorosamente por 3-4 minutos e filtre os sais de prata dos aníons interferentes e do excesso de precipitante. Remova o excesso de íons prata do filtrado, adicionando um excesso de solução de hidróxido de sódio, e filtre para separar o precipitado de óxido de prata. Evapore o filtrado para cerca de metade de seu volume e teste com zinco, alumínio ou liga de Devarda. Se apenas os cianetos estão presentes, eles podem tornar-se inócuos por adição de um pouco de solução de cloreto de mercúrio (II).

10. **Ensaio para borato.** Faça uma pasta da substância original com fluoreto de cálcio e ácido sulfúrico concentrado. Coloque um pouco dessa pasta na alça de um fio de platina, quase fora da base da chama do bico de Bunsen. Uma chama verde, devida ao trifluoreto de boro, indica boratos. O bário e o cobre não interferem, desde que o ensaio seja efetuado de acordo com a descrição acima.

Alternativamente, prepare um aparelho (Fig. V.2), usando rolhas de borracha; a extremidade do tubo dobrado em ângulo reto deve ser estirada a uma capilaridade de não mais que 0,5 mm de diâmetro e 3-4 cm de comprimento. O tubo de ensaio vazio atua como uma armadilha entre a boca e o tubo de ensaio contendo a solução de teste, para impedir que a solução atinja a boca, caso o capilar fique bloqueado.

Coloque cerca de 0,1 g da substância no tubo de ensaio, adicione 1-2 ml de ácido sulfúrico concentrado, com a ajuda de um conta-gotas ou pipeta pequena, e 5-6 ml de metanol em porções de 1 ml (CUIDADO). Introduza os

---

1. Deve-se enfatizar que o ensaio do papel de nitrato de mercúrio (I) para amônia não é aplicável na presença de arsenito. Este é reduzido por redutores alcalinos a arsina, que enegrece o papel de nitrato de mercúrio (I). O ensaio do ácido tânico – nitrato de prata também pode ser usado (Seção **III.38**, reação 7). Este ensaio, da mesma forma que o anterior, não é aplicável na presença de arsenito.

tubos do "frasco lavador" modificados e conecte por meio de um pequeno pedaço de tubo de borracha ao tubo vazio. Sopre suavemente o líquido e

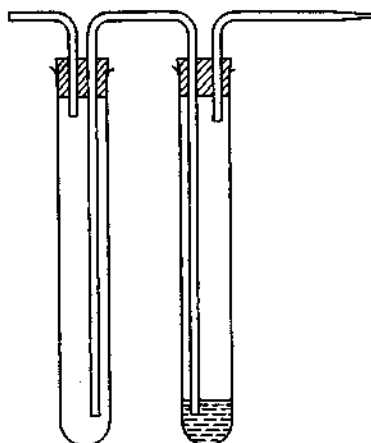



Fig. V.2

dirija os vapores, que saem do capilar, para uma chama incolor do bico de Bunsen. Se o borato está presente, a chama adquirirá uma cor verde característica, devido ao borato de metila volátil, $B(OCH_3)_3$. Sob essas condições experimentais, o cobre e o bário, que colorem a chama de verde, não interferem. [1]

V.3 ENSAIOS PRELIMINARES EM AMOSTRAS METÁLICAS. A análise de um metal ou de uma liga é simplificada pelo fato de não haver necessidade de procurar aníons. Muitas ligas possuem pequenas quantidades de P, Si, C e S; o fósforo é convertido em fosfato pelo processo usual de solução e pode ser identificado como tal (Seção **IV.28**).

A liga ou metal deve estar em forma de grânulos de furação, aparas de torno ou limalha. Trate cerca de 0,5 g com 10 ml de ácido nítrico 1:1 numa cápsula de porcelana na capela, sendo a mistura aquecida suavemente até que cesse o desprendimento de fumaças vermelhas e evaporada até quase a secura. [2] Adicione cerca de 10 ml de água, aqueça a mistura por alguns minutos e filtre, se necessário.

Os seguintes casos podem ocorrer:

1. **O metal, ou liga, dissolve-se completamente.** Examine a solução de acordo com as Seções **V.8** a **V.19**, lembrando que o fosfato pode estar presente e deve ser testado.

2. **O metal, ou liga, não se dissolve completamente.** A solução (*A*) é examinada como no caso 1. Se o resíduo é preto, tanto pode ser carbono como

1. Esse procedimento é mais simples que o da Seção **IV.45**, reação 15; este último, contudo, é seguro e inequívoco.

2. O ácido nítrico oxidará o P a H_3PO_4, S a H_2SO_4, As a H_3AsO_4, Sb a $Sb_2O_3.xH_2O$ (convertido por aquecimento suave em Sb_2O_4), Sn a $SnO_2.xH_2O$ e Si a ácido silícico gelatinoso.

ouro e/ou platina. Faça o ensaio para o carbono por calcinação numa tampa de cadinho; o carbono torna-se incandescente e queima. O ouro e a platina dissolvem-se em água-régia (compare Seções **VII.7** e **VII.8**).

Se o resíduo é branco, pode conter, entre outras coisas, ácido estânico ou pentóxido de antimônio, óxido de bismuto, junto com traços de cobre, chumbo e ferro, e será melhor analisado na Tabela V.10.

3. **O metal, ou liga, não é atacado.** Se a liga não é atacada por ácido nítrico 1:1, trate em separado 0,5 g da amostra com 20 ml de água-régia (15 ml de ácido clorídrico concentrado e 5 ml de ácido nítrico concentrado) numa cápsula de porcelana. Cubra esta última com um vidro de relógio e aqueça suavemente até que a liga tenha se desintegrado completamente. Levante o vidro de relógio, evapore até cerca de 5 ml e, finalmente, até secar em banho-maria. Adicione 5 ml de ácido clorídrico concentrado, aqueça suavemente, dilua em 15 ml de água, agite e aqueça até a ebulição. Esfrie até atingir a temperatura ambiente e filtre. O resíduo pode consistir em AgCl, $PbCl_2$ e SiO_2. O filtrado pode conter os metais dos grupos remanescentes juntamente com arseniato, ortofosfato e sulfato. Examine pela Tabela V.12 (Seção **V.8**).

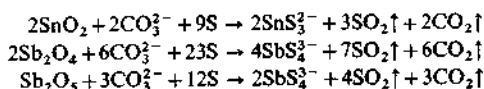
Se a liga resiste à ação da água-régia, faça a fusão com grânulos de hidróxido de sódio numa cápsula ou cadinho de prata (CUIDADO). Quando a decomposição estiver completa, deixe que esfrie, transfira o recipiente de prata para um béquer e extraia a porção derretida com água; tire o recipiente de prata do béquer. Acidifique fortemente o conteúdo do béquer com ácido nítrico, evapore até secar em banho-maria e proceda como acima.

A fusão alcalina é, ocasionalmente, substituída por aquecimento em banho-maria com ácido clorídrico concentrado e 10-20% de seu volume de bromo líquido.

Tabela V.10 Análise de parte da liga insolúvel em ácido nítrico concentrado. Lave o resíduo com água e seque por aquecimento num cadinho. Adicione 6 vezes o seu peso de uma mistura bem homogênea de partes iguais de Na_2CO_3 anidro e enxofre, mescle bem, cubra o cadinho e aqueça sobre uma pequena chama até que o excesso de enxofre tenha sido queimado. Essa operação geralmente requer 20 minutos. Deixe esfriar, extraia os conteúdos do cadinho com água quente e filtre.

<table>
<tr><th rowspan="2">Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter SnS_3^{2-}, SbS_4^{3-},* AsS_4^{3-}, PO_4^{3-} e, possivelmente, S^{2-}. Acidifique com HCl diluído (teste com papel de tornassol) e filtre.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Pode conter PbS, Bi_2S_3, CuS e FeS. Dissolva em HNO_3 diluído a quente. Filtre, separando o enxofre, e evapore até quase a secura. Dissolva em água e adicione à solução original (*A*).</td><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Pode conter SnS_3, Sb_2S_5, As_2S_5 e S; examine pelas Tabelas V.18 e V.19 (Seção **V.12**).</td><td>Faça o ensaio para fosfatos. Elimine H_2S por ebulição, adicione um excesso de solução de NH_3 e reagente nitrato de magnésio. Um precipitado branco, cristalino, indica a presença de fosfato. Confirme.</td></tr>
</table>

* Essas substâncias são formadas de acordo com as seguintes equações:

$$2SnO_2 + 2CO_3^{2-} + 9S \rightarrow 2SnS_3^{2-} + 3SO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$$
$$2Sb_2O_4 + 6CO_3^{2-} + 23S \rightarrow 4SbS_4^{3-} + 7SO_2\uparrow + 6CO_2\uparrow$$
$$Sb_2O_5 + 3CO_3^{2-} + 12S \rightarrow 2SbS_4^{3-} + 4SO_2\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

As composições de algumas ligas comuns são dadas abaixo; os principais componentes são relacionados na ordem de sua predominância.

Latões	Cu, Zn, Sn, Pb
Bronzes	Cu, Sn, Zn, Pb
Bronzes fosforosos	Cu, Sn, Pb, P
Soldas	Sn, Pb, Bi
Estanho	Sn, Sb, Pb, Cu
Metais para "tipos"	Pb, Sb, Sn
Prata alemã	Cu, Ni, Zn
Metal monel	Ni, Cu
Constantã	Cu, Ni
Nicromo	Ni, Fe, Cr
Manganina	Cu, Mn, Ni
Liga de Wood	Bi, Pb, Sn, Cd
Liga de Rose	Bi, Pb, Sn

V.4 ENSAIOS PRELIMINARES EM AMOSTRAS LÍQUIDAS (AMOSTRAS EM SOLUÇÃO). 1. Observe a cor, odor e qualquer propriedade física especial.

2. Teste sua reação ao papel de tornassol ou papel indicador adequado, de faixa estreita.

a) A solução é neutra: ácidos livres, bases livres, sais ácidos e sais que dão reação ácida ou alcalina na hidrólise estão ausentes.

b) A solução dá reação alcalina: isso pode ser devido aos hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, aos carbonatos, boratos, sulfetos, cianetos, hipocloritos, silicatos, peroxissais, peróxidos de metais alcalinos etc.

c) A solução dá reação ácida: isso pode ser devido a ácidos livres, sais ácidos, sais que produzem reação ácida na hidrólise ou solução de sais em ácidos.

3. Evapore um volume determinado do líquido até a secura em banho-maria; cheire cuidadosamente, de vez em quando, os vapores que se desprendem. Se um resíduo sólido permanece, examine como descrito em *A* para substâncias sólidas não-metálicas (Seção **V.2**). Se um resíduo líquido permanece, evapore cuidadosamente sobre uma tela de arame no interior da capela; um resíduo sólido deve ser examinado como foi descrito anteriormente. Se ocorrer carbonização, isso indicará a presença de matéria orgânica, que deverá ser removida antes de efetuar os ensaios para o grupo III.A no decurso da análise sistemática subseqüente. Se não permanecer nenhum resíduo, então, o líquido estará formado de alguma substância volátil, que pode ser água, ou água contendo certos gases ou substâncias voláteis tais como CO_2, NH_3, SO_2, H_2S, HCl, HBr, HI, H_2O_2, $(NH_4)_2CO_3$ etc., todas as quais podem ser facilmente detectadas por ensaios especiais. É melhor neutralizar a solução com carbonato de sódio e fazer o ensaio para radicais ácidos (aníons).

4. Se a solução der reação alcalina, os seguintes ensaios deverão ser efetuados:

a) Peróxidos e peroxissais (por exemplo, H_2O_2 e $NaBO_3$):

I) Aqueça um pouco de solução com algumas gotas de solução de nitrato de cobalto; obtém-se um precipitado preto de um óxido su-

perior de cobalto (sulfeto e hipoclorito interferem e, portanto, devem estar ausentes).

II) Adicione um pouco de solução de cloreto ou sulfato de titânio (III) e acidifique, cuidadosamente, com ácido sulfúrico diluído a frio; produz-se uma coloração amarela na presença de peróxido de hidrogênio.

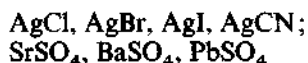
III) Adicione um pouco das soluções de cloreto de ferro (III) e hexacianoferrato (III) de potássio; precipita o azul-da-prússia.

b) Hidróxidos e carbonatos. Ferva para decompor o peróxido de hidrogênio, se este estiver presente. Adicione um leve excesso de solução de cloreto de bário; se a solução agora der uma reação alcalina, os íons hidroxila estarão presentes. Separe por filtração o precipitado e teste para carbonato com ácido diluído (Seção **IV.2**, reação 1).

5. Sendo ácida a solução original, torne alcalino um volume conhecido (5 ml) com amônia aquosa antes de levá-la à evaporação em banho-maria. Isso impedirá a perda de ácidos voláteis, tais como os ácidos clorídrico e bórico. Examine o resíduo.

V.5 ENSAIOS PRELIMINARES EM SUBSTÂNCIAS INSOLÚVEIS. Uma substância que não pode ser dissolvida por ácidos concentrados (clorídrico ou nítrico) ou por água-régia é descrita como "insolúvel". Portanto, métodos especiais para dissolução deverão ser empregados, sendo que o processo efetivamente escolhido dependerá amplamente da natureza da substância insolúvel.

As substâncias insolúveis mais comumente encontradas em análise qualitativa são:

$$AgCl, AgBr, AgI, AgCN;$$
$$SrSO_4, BaSO_4, PbSO_4$$

Os óxidos fortemente calcinados Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, Sb_2O_4, TiO_2, ThO_2, $WO_2.xH_2O$;

$PbCrO_4$ fundido e outros minerais, por exemplo, CaF_2 (fluospato), $FeCr_2O_4$ (cromita);

$Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Zn_2[Fe(CN)_6]$, azul-da-prússia;

SiO_2 e vários silicatos; SnS_2 (ouro mosaico); C e S; silicometais; carborundo.

A substância insolúvel deve ser submetida aos ensaios enumerados abaixo, na ordem dada, até que atinja a dissolução. A substância deve estar finamente pulverizada; usar um morteiro de ágata, se necessário.

1. **Observe a coloração e a aparência.** As seguintes substâncias são coloridas: Cr_2O_3 (verde), Fe_2O_3 (vermelho-escuro), SnS_2 (bronze), $PbCrO_4$ (marrom), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (azul-da-prússia), $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (marrom-escuro), $FeCr_2O_4$ (cinza-escuro), AgBr (amarelo bem pálido),[1] AgI (amarelo-claro),[2] C e S.

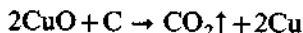
As demais substâncias mencionadas antes são brancas ou quase brancas, mas podem ser ligeiramente coloridas por traços de impurezas, cujo efeito é menos acentuado, quando a substância se encontra finamente pulverizada.

2. **Examine o efeito do calor.** Aqueça uma pequena quantidade num pequeno cadinho ou sobre lâmina de platina. O enxofre se derrete, formando um

1. e 2. Os halogenetos de prata adquirem a cor violeta, quando expostos à luz.

líquido amarelo e queima com uma chama azul, produzindo dióxido de enxofre (teste com papel de dicromato de potássio ou solução de fucsina).

O carbono ficará incandescente e queimará quase completamente; pode deixar uma cinza de cor clara. Se a substância preta é pingada em quantidades muito pequenas em um pouco de nitrato de potássio fundido, contido num tubo de vidro resistente, a oxidação será mais vigorosa e haverá formação de carbonato de potássio. O resíduo desprenderá dióxido de carbono no tratamento com ácidos diluídos. Uma comprovação adicional do carbono é obtida pelo aquecimento de uma mistura bem homogeneizada da substância com óxido de cobre (II) seco num tubo de vidro resistente; desprender-se-á CO_2 (ensaio com água de cal) e permanecerá cobre metálico, vermelho:

$$2CuO + C \rightarrow CO_2\uparrow + 2Cu$$

Os sais de prata AgCl, AgBr e AgI, derreterão sem mudanças posteriores; AgCN decompõe-se para dar um resíduo de prata, desprendendo gás cianogênio.

O óxido de antimônio, Sb_2O_4, derrete-se, formando um líquido amarelo.

3. **Aqueça com carbonato de sódio sobre carvão vegetal.** As seguintes observações podem ser feitas:

a) Não se forma nenhuma pérola metálica. Isso indica a ausência de Ag, Sn e Pb. Umedeça o resíduo com algumas gotas de ácido clorídrico diluído e coloque em contato com o papel de acetato de chumbo ou então extraia com um pouco de água e filtre; recolha o filtrado numa solução de nitroprussiato de sódio recém-preparada. Uma mancha preta ou uma coloração violeta transitória, respectivamente, indicam a presença de sulfeto e, portanto, de sulfato na solução original.

O ensaio deve ser repetido com a outra porção da substância original, se for obtido um resíduo branco. Adicione 1-2 gotas de solução de nitrato de cobalto e aqueça novamente. Uma massa azùl indica alumínio.

b) Forma-se uma pérola metálica. A dissolução da pérola em ácido nítrico ou clorídrico deve ser testada.

I) A pérola dissolve-se em ácido nítrico, formando uma solução límpida e produzindo um precipitado branco, floculento, de cloreto de prata, solúvel em solução de amônia diluída por adição de um pouco de ácido clorídrico. Indica a presença de prata e ausência de estanho.

II) A pérola produz uma solução límpida com o ácido clorídrico, e a adição de solução de mercúrio (II) produz um precipitado branco de cloreto de mercúrio (I). Com ácido nítrico, produz-se um pó branco insolúvel ("ácido metaestânico"). Este ensaio indica a presença de estanho e ausência de prata.

4. **Aqueça com ácido sulfúrico concentrado.** I) O gás que escapa turva a gota de água sobre o bastão de vidro. Indica fluoreto.

II) Desprende-se monóxido de carbono, queimando com uma chama azul. Indica hexacianoferrato (II).

5. **Aqueça sobre um fio de platina na zona redutora da chama do bico de Bunsen.** Isso reduzirá qualquer sulfato presente a sulfeto (como já indicado na reação 3). Umedecendo com ácido clorídrico diluído, o sulfeto será

convertido em cloreto, comparativamente volátil, e o ensaio habitual da chama será aplicado. Este ensaio indicará a presença de bário ou de uma mistura de estrôncio e bário.

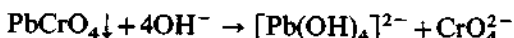
6. **Efetue o ensaio da pérola microcósmica.** Se uma pérola com esqueleto for obtida, isso indicará a presença de sílica ou silicato. Um resultado negativo não prova definitivamente que a sílica ou o silicato estejam ausentes, pois nem sempre se forma um esqueleto. O ensaio de tetrafluoreto de silício deverá, então, ser efetuado (Seção **IV.26**, reação 6).

Aqueça a pérola na chama redutora, objetivando o ensaio para titânio. Se a pérola for violeta quando fria, e a cor produzida mais prontamente pela adição de uma pequena quantidade de estanho (II), indicará a presença de titânio. Se o ferro também estiver presente, a pérola tomará a cor vermelha acastanhada na chama redutora.

Quando se encontrar o titânio, é melhor fundi-lo com pirossulfato de potássio num cadinho de sílica ou platina e extrair o resíduo com água fria, obtendo-se uma solução de sulfato de titânio (IV).

7. **Aqueça com carbonato de sódio e nitrato de potássio.** Este ensaio pode ser feito numa alça de fio de platina ou sobre uma lâmina de platina ou num caco de porcelana. Se o cromo estiver presente, uma massa fundida amarela será produzida. Esta pode ser dissolvida em água, acidificada com ácido acético diluído, e então: a) adicione solução de nitrato de prata, precipitando cromato de prata vermelho acastanhado; b) adicione solução de acetato de chumbo, precipitando cromato de chumbo amarelo; c) adicione 1-2 ml de reagente difenilcarbazida, produzindo uma intensa coloração vermelha.

8. **Leve à ebulição com solução de hidróxido de sódio.** I) O cromato de chumbo dissolve-se:

$$PbCrO_4\downarrow + 4OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

II) O azul-da-prússia produz hidróxido de ferro (III) e hexacianoferrato (II) de sódio (veja ferro, Seção **III.22**, reação 6).

III) Hexacianoferrato (II) de cobre produz óxido de cobre e hexacianoferrato (II) de sódio.

IV) Hexacianoferrato (II) de zinco produz tetrahidroxizincato (II) de sódio e hexacianoferrato (II) de sódio, isto é, dissolve-se completamente. O zinco é facilmente identificado, passando o sulfeto de hidrogênio pela solução; o hexacianoferrato (II) (Seção **IV.11**) é detectado no filtrado, após acidificação e ebulição para eliminar o sulfeto de hidrogênio.

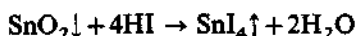
V) A alumina e a sílica podem dissolver-se, formando soluções de tetrahidroxialuminato de sódio e silicato de sódio, respectivamente.

9. **Aqueça com ácido iodídrico concentrado.** A substância pulverizada (0,5 g) deve ser aquecida até quase abaixo do ponto de ebulição, juntamente com ácido iodídrico, d. 1,7 [1] (2,5 ml).

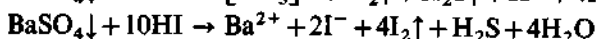
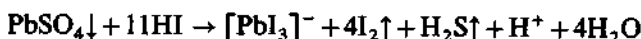
I) O óxido de estanho (IV) dissolve-se. Uma coloração de rosa a vermelha é produzida, quando a solução esfria; a coloração desaparece por

1. Quando as reações coloridas devem ser observadas, recomenda-se que o ácido iodídrico seja descorado pela adição de 1-2%, em volume, de ácido hipofosforoso a 50% ou por aquecimento com um pouco de hipofosfito de potássio.

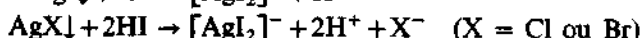
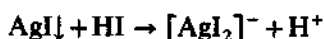
aquecimento a 90°-100°C. Um sublimado de cor amarela a laranja de iodeto de estanho (IV) é freqüentemente observado:

$$SnO_2\downarrow + 4HI \rightarrow SnI_4\uparrow + 2H_2O$$

Por filtração e diluição, o estanho pode ser precipitado com sulfeto de hidrogênio.

II) Os sulfatos de chumbo, estrôncio e bário são gradualmente decompostos e desprende-se sulfeto de hidrogênio, que é identificado no papel de nitroprussiato de sódio amoniacal (ver sulfetos, Seção **IV.6**, reação 6):

$$PbSO_4\downarrow + 11HI \rightarrow [PbI_3]^- + 4I_2\uparrow + H_2S\uparrow + H^+ + 4H_2O$$
$$BaSO_4\downarrow + 10HI \rightarrow Ba^{2+} + 2I^- + 4I_2\uparrow + H_2S + 4H_2O$$

Por filtração num cadinho de vidro sinterizado e diluição, é precipitado o iodeto de chumbo, amarelo-dourado, a partir do sulfato de chumbo. O bário pode ser detectado por adição de ácido sulfúrico diluído, e o estrôncio por adição de ácido sulfúrico e etanol.

III) Os halogenetos de prata dissolvem-se facilmente a frio, levando à formação de complexos:

$$AgI\downarrow + HI \rightarrow [AgI_2]^- + H^+$$
$$AgX\downarrow + 2HI \rightarrow [AgI_2]^- + 2H^+ + X^- \quad (X = Cl \text{ ou } Br)$$

Aquecendo a solução, os halogenetos de hidrogênio são expelidos da solução com efervescência. Quando a solução é diluída, o complexo diiodoargentato é decomposto e precipita-se o iodeto de prata. É preferível, contudo, eliminar o excesso de ácido iodídrico por evaporação, antes de diluir com água. Se o sulfato de chumbo estava originalmente presente, o iodeto de chumbo será precipitado na diluição; este pode ser separado do iodeto de prata por extração com solução de acetato de amônio.

IV) O fluoreto de cálcio é atacado pelo ácido quente, desprendendo-se fluoreto de hidrogênio, que ataca o vidro:

$$CaF_2\downarrow + 2HI \rightarrow H_2F_2\uparrow + Ca^{2+} + O2I^-$$

Por diluição, neutralização com solução de amônia e adição de oxalato de amônio, o cálcio é precipitado como oxalato de cálcio.

10. **Trate com solução de sulfeto de amônio.** Se uma substância insolúvel desconhecida, ou o resíduo lavado proveniente da extração com água-régia, é de cor branca ou clara, trate numa cápsula ou cadinho de porcelana com algumas gotas de solução de sulfeto de amônio e agite com um bastão. Os compostos de chumbo e prata, provavelmente, estarão ausentes, se a cor não mudar. Um enegrecimento do sólido indica que compostos de chumbo e prata podem estar presentes.

V.6 DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA. Os ensaios preliminares, descritos nas seções anteriores, já revelaram se a substância é solúvel em água ou em ácido. Se tais informações não podem ser obtidas, o seguinte procedimento deve ser adotado.

Use pequenas quantidades de sólido pulverizado (5-10 mg) e examine a solubilidade dos seguintes solventes na ordem dada: 1) água; 2) ácido

clorídrico diluído; 3) ácido clorídrico concentrado; 4) ácido nítrico diluído; 5) ácido nítrico concentrado; 6) água-régia. Em primeiro lugar, tente a solubilização a frio, e depois a quente; em caso de dúvida quanto à dissolução da substância ou parte dela, evapore um pouco da solução límpida num vidro de relógio. Se a substância se dissolve na água, faça imediatamente o ensaio para íons metálicos. Se o emprego de ácido clorídrico diluído resultou na formação de um precipitado, ele pode ser constituído de metais do grupo I; o precipitado tanto pode ser retirado por filtração e examinado com relação a esse grupo, como a substância original pode ser dissolvida em ácido nítrico diluído. Se o ácido clorídrico concentrado for empregado para dissolução, será necessário eliminar por evaporação a maior parte do ácido, já que certos metais do grupo II (por exemplo, cádmio e chumbo) não são completamente precipitados na presença de grandes concentrações de ácidos. Onde o ácido nítrico foi usado para o processo de dissolução, a totalidade do ácido deve ser removida por evaporação até quase a secura, adicionando um pouco de ácido clorídrico, evaporando outra vez até chegar a um pequeno volume e então diluindo com água; essas observações também se aplicam à água-régia. Por essa razão, o ácido nítrico é, na maioria das vezes, deixado fora dos solventes, e os ensaios limitados àqueles com os solventes 1, 2, 3 e 6.

Quando um solvente apropriado foi encontrado, a solução para análise é preparada com 0,5-1 g do sólido; o volume da solução final deverá ser de 15 a 20 ml.

Se a substância for insolúvel em água-régia (e em ácidos concentrados), admite-se que ela seja insolúvel, e será tratada por métodos especiais descritos na Seção **V.7**, abaixo.

Se a amostra for um metal, o procedimento descrito na Seção **V.3** deverá ser adotado. A parte insolúvel, se houver, será tratada de acordo com a Seção **V.7**.

A menos que a amostra seja facilmente solúvel em água, a solução não é apropriada para testar os aníons, já que durante a dissolução em ácido alguns dos aníons podem se recompor. No caso do ensaio para aníons, podemos usar uma solução aquosa ou, sendo a amostra insolúvel em água, extrato de carbonato de sódio, que deverá ser preparado a partir da amostra toda, ou esta deve ser extraída com água quente, e o resíduo tratado com carbonato de sódio. Este procedimento é descrito na Seção **V.18**.

V.7 EXAME DO RESÍDUO INSOLÚVEL. Pode muito bem acontecer que, após o tratamento da amostra com os vários solventes, como descrito na Seção **V.6**, algum resíduo insolúvel permaneça ou mesmo toda amostra demonstre ser insolúvel. Os ensaios preliminares, descritos na Seção **V.5**, devem ser efetuados com esse resíduo insolúvel; tais ensaios podem fornecer valiosas informações quanto à composição da substância insolúvel. Em cada caso, para a análise sistemática, os seguintes métodos de dissolução da substância devem ser empregados.

1. **Remoção dos sais de chumbo.** Trate cerca de 1 g da substância desconhecida insolúvel, ou o resíduo proveniente da extração com água-régia, com 3 ml de solução 10M de acetato de amônio, ligeiramente acidificada com ácido acético. (O excesso de solução de amônia deve estar ausente para evitar a ação do solvente sobre o cloreto de prata que possa estar presente.)

Aqueça a mistura, agitando, a cerca de 70°C e filtre; lave com cerca de 5 ml de água. Teste porções separadas do filtrado combinado e águas de lavagem para Pb^{2+}, SO_4^{2-} e Cl^-. O ensaio de nitrato de prata para cloretos deve ser feito na presença de cerca de 10% do volume de ácido nítrico concentrado e a mistura é aquecida até a ebulição; o acetato de prata dissolve-se sob essas condições. Se sais de chumbo forem encontrados, repita a extração com solução de acetato de amônio e lave o resíduo com água quente até que a água de lavagem não produza coloração com solução diluída de sulfeto de amônio.

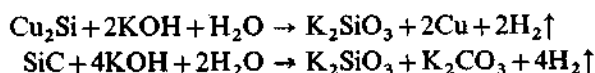
O silicato de chumbo é insolúvel em solução de acetato de amônio; ele será detectado na reação 3.

2. **Remoção dos sais de prata.** Aqueça a substância desconhecida insolúvel, ou o resíduo proveniente da reação 1 (se sais de chumbo estiverem presentes), com uma solução concentrada de cianeto de potássio (se ele se dissolve completamente, só AgCl, AgBr, AgI e AgCN estão presentes). Filtre e reserve o resíduo *R* para tratamento subseqüente. Dilua o filtrado consideravelmente e trate com sulfeto de hidrogênio. Retire, por filtração, qualquer precipitado preto (Ag_2S), lave, dissolva em ácido nítrico diluído a quente e adicione ácido clorídrico diluído. Um precipitado branco de cloreto de prata indica a presença de prata.

Se a prata for encontrada, o halogênio, com o qual esse metal estava originalmente combinado, será identificado, derretendo-se uma outra porção da substância insolúvel; mergulha-a em ácido sulfúrico diluído, coloque um fragmento de zinco em contato com o ácido e a massa fundida, aqueça e deixe em repouso por alguns minutos. O sal de prata é reduzido à prata metálica, enquanto os aníons permanecem na solução na presença de íons zinco, isto é, como sais de zinco. Filtre. No filtrado, efetuam-se os ensaios para cloreto, brometo e iodeto da maneira habitual; os ensaios para as misturas desses aníons são descritos nas Seções **IV.45** e **V.18**, Tabela V.30.

3. **Fusão com carbonato de sódio.** O resíduo que permanece não dissolvido, após a finalização das reações 1 e 2, deve ser tratado de acordo com o esquema apresentado na Tabela V.11.

4. **Fusão de silicometais.** Os silicometais e carborundo são raramente encontrados em análise qualitativa de rotina. Eles se dissolvem pela fusão com hidróxido de sódio ou potássio num cadinho de prata (CUIDADO):

$$Cu_2Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2Cu + 2H_2\uparrow$$
$$SiC + 4KOH + 2H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 4H_2\uparrow$$

Durante a fusão, o hidrogênio liberado queima, formando água, ao combinar-se com o oxigênio do ar. Tratando o material fundido com água, é extraído o silicato solúvel de álcali.

O carborundo, quando bem pulverizado, é facilmente decomposto por fusão com carbonato de potássio num cadinho de platina. Removendo-se a tampa do cadinho, pode-se observar uma chama azul do monóxido de carbono queimando:

$$SiC + 3K_2CO_3 \rightarrow K_2SiO_3 + 2K_2O + 4CO\uparrow$$

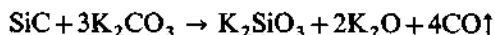



Tabela V.11 Fusão com carbonato de sódio. O resíduo, *R*, livre dos sais de chumbo e prata, ou a substância original, se o chumbo e a prata estão ausentes, é misturado com 5-6 vezes o seu peso de Na_2CO_3 anidro, puro e livre de sulfato, ou com uma mistura em partes iguais de Na_2CO_3 e K_2CO_3 (mistura de fusão). A mistura é aquecida sobre uma lâmina de platina ou num cadinho de platina até que um produto fundido não-turbulento seja obtido (pode ser necessário aquecer na chama de um maçarico de sopro). Deixe esfriar, extraia a porção fundida, fervendo-a com água. Filtre.

Resíduo	Filtrado
Lave bem, primeiro com solução 0,05M de Na_2CO_3 e depois com água quente. Pode conter, entre outros, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, carbonatos insolúveis e as seguintes substâncias não-atacadas: CaF_2, SnO_2, Sb_2O_4, Al_2O_3, Fe_2O_3 etc. Extraia com HNO_3 diluído e filtre.	Pode conter CrO_4^{2-}, $[Al(OH)_4]^-$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, AsO_4^{3-}, F^-, e SO_4^{2-}. Acidifique com HCl concentrado e evapore até secar na capela. Triture a massa seca com HCl concentrado, adicione água, aqueça e filtre.

Resíduo	Filtrado	Resíduo	Filtrado
Se for branco, pode conter CaF_2, SnO_2, Sb_2O_4, Al_2O_2, SiO_2, etc., que são incompletamente atacados pelo Na_2CO_3. Funda com NaOH em cadinho de Ni.* Deixe esfriar, extraia com água e filtre. O filtrado pode conter $[Sn(OH)_6]^{2-}$, SbO_4^{3-}, $[Al(OH)_4]^{2-}$, e SiO_3^{2-} Teste para Sn, Sb e Al.	Evapore até quase secar para remover o HNO_3, adicione HCl diluído e examine os íons metálicos pela Tabela V.12 (Seção V.8).	Pode conter SiO_2.** Confirme pelo ensaio da pérola microcósmica ou pelo ensaio do SiF_4 em cápsula de chumbo.	Teste uma parte para sulfato. Examine para os metais dos grupos II e III.

* Um procedimento alternativo é o método da fusão Na_2CO_3-S, já descrito na análise de metais e ligas (Tabela V.10, Seção V.3). A substância insolúvel original também pode ser submetida à fusão Na_2CO_3-S, e o extrato, depois de acidificado com HCl 1:1, filtrado. Se houver precipitado, este será lavado, dissolvido em HCl concentrado e removido o H_2S, por ebulição: o Sb pode ser detectado com rodamina-B e Sn com solução de $HgCl_2$.

** Esse precipitado pode conter também $WO_3.xH_2O$ proveniente de tungstatos minerais insolúveis em água-régia. Confirme a presença de W, atacando com solução de NH_3 diluída para dissolver o $WO_3.xH_2O$ e, então, aplique o ensaio de $SnCl_2-HCl$.

V.8 SEPARAÇÃO DOS CATÍONS EM GRUPOS. Uma vez que a amostra esteja dissolvida, a separação dos catíons em grupos pode ser tentada. Isso pode ser feito de acordo com o esquema apresentado na Tabela V.12.

Antes de descrever o esquema geral para separação dos íons metálicos em grupos, os seguintes fatos devem ser levados ao conhecimento dos estudantes, pois se acredita que, assim procedendo, muitos enganos comuns poderão ser evitados.

1. A análise não deve ser efetuada com grandes quantidades da substância, porque se gastará muito tempo na filtração dos precipitados e haverá dificuldades na sua lavagem e dissolução. Assim sendo, recomenda-se o uso de 0,5-1 g em análise. Com um pouco de experiência, o estudante habilita-se a julgar, pelos tamanhos relativos dos precipitados, a quantidade relativa dos componentes presentes na mistura.
2. Em primeiro lugar, os ensaios devem ser desenvolvidos na ordem dada. Um reagente do grupo irá separar seu grupo especial apenas daqueles que o seguem e não daqueles que o precedem. Assim, o sulfeto de hidrogênio, na presença de ácido clorídrico 0,4M, irá separar o grupo II dos III.A, III.B, IV e V, mas não separa o grupo II do I. Por isso, é muito importante que um grupo seja completamente precipitado antes que a precipitação do grupo seguinte seja tentada; caso contrário, os precipitados de um grupo serão contaminados por metais dos grupos precedentes, obtendo-se resultados enganosos.
3. As condições para precipitação e para dissolução devem ser rigorosamente seguidas.
4. Todos os precipitados devem ser lavados, para que as substâncias aderentes sejam removidas, a fim de evitar contaminação pelos metais remanescentes no filtrado. As primeiras lavagens devem ser adicionadas à solução da qual o precipitado foi filtrado; as últimas podem ser deixadas de lado.
5. Se o volume da solução em qualquer estágio da análise tornar-se muito grande, deverá ser reduzido por evaporação.
6. A aparelhagem empregada na análise deve ser escrupulosamente limpa: aparelhagem suja pode introduzir impurezas na substância a ser testada.

Tabela V.12 Separação dos cations em grupos (estando presentes aníons de ácidos orgânicos, boratos, fluoretos, silicatos e fosfatos). Adicione algumas gotas de HCl diluído à solução fria. Se se formar um precipitado, continue adicionando HCl diluído, até que não mais ocorram precipitações. Filtre. (1)

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Branco.
Grupo I presente.
Analise conforme a Tabela V.13 de separação de grupo (Seção **V.9**).</td><td colspan="2">Adicione 1 ml de solução de H_2O_2 a 3% (2). Ajuste a concentração de HCl para 0,3M (3). Aqueça até quase a ebulição e sature com H_2S sob "pressão" (4). Filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Colorido.
Grupo II presente.
Analise conforme as Tabelas V.14-V.19 de separação de grupo (Seções **V.10** a **V.12**).</td><td>Ferva numa cápsula de porcelana até atingir cerca de 10 ml e assim garanta que todo o H_2S tenha sido removido (ensaio com papel de acetato de chumbo). Adicione 3-4 ml de HNO_3 concentrado para oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+} etc. (5), e evapore cuidadosamente até secar; umedeça com 2-3 ml de HNO_3 concentrado e aqueça suavemente; isso removerá os ácidos orgânicos.
Se o borato e o fluoreto estão presentes (6), evapore o resíduo repetidamente com 5-10 ml de HCl concentrado.
Se o borato está presente e o fluoreto ausente, trate o resíduo com 5 ml de metanol e 10 ml de HCl concentrado, e evapore em banho-maria (7). Adicione cerca de 15 ml de HCl diluído, aqueça e filtre, separando qualquer resíduo originado de qualquer silicato presente (8).
Teste 0,5 ml do filtrado (ou solução, se o silicato está ausente) para fosfato, com 3 ml de reagente molibdato de</td></tr>
</table>

Tabela V.12 Separação dos catíons em grupos (continuação)

amônio e algumas gotas de HNO_3 concentrado e aqueça a cerca de 40°C; um precipitado amarelo indica que o fosfato está presente e, neste caso (9), remova todos os íons fosfato como descrito nas Tabelas V.20-V.22 (Seção **V.13**).

Se o fosfato está ausente, adicione 1-2 g de NH_4Cl sólido, aqueça até a ebulição, adicione solução de NH_3 diluída até que a mistura esteja alcalina e, aí então, mais 1 ml em excesso, ferva por 1 minuto e filtre imediatamente.

Resíduo	**Filtrado**
Grupo III.A presente. Analise conforme a Tabela V.23 de separação de grupo (Seção **V.14**).	Adicione 2-3 ml de NH_3 aquosa diluída, aqueça, passe H_2S (sob "pressão") por 1 minuto (10), filtre e lave (11).

Resíduo	**Filtrado** (12)
Grupo **III.B** presente. Analise conforme a Tabela V.24 ou V.25 (Seção **V.15**).	Transfira para uma cápsula de porcelana e acidifique com ácido acético diluído (13). Evapore até obter uma massa pastosa (NA CAPELA), deixe esfriar, adicione 3-4 ml de ácido nítrico concentrado, de modo que lave o sólido, das paredes para o centro da cápsula, e aqueça cuidadosamente até secar a mistura. Então aqueça mais fortemente, até que todos os sais de amônio se tenham volatilizado (14). Esfrie. Adicione 3 ml de HCl diluído e 10 ml de água; aqueça e agite para dissolver os sais. Filtre, se necessário. Adicione 0,25 g de NH_4Cl sólido (ou 2,5 ml de solução de NH_4Cl a 20%), torne alcalina com solução de NH_3 concentrada e então adicione, agitando, solução de $(NH_4)_2CO_3$, com um ligeiro excesso. Mantenha e agite a solução em banho-maria, a 50°-60°C, por 3-5 minutos (15). Filtre e lave com um pouco de água quente.

Resíduo	**Filtrado** (16)
Branco. Grupo IV presente. Analise conforme a Tabela V.26 ou V.27 de separação de grupo (Seção **V.16**).	Evapore, até obter uma massa pastosa, numa cápsula de porcelana (NA CAPELA). Adicione 3 ml de HNO_3 concentrado, de modo que lave o sólido, das paredes para o centro da cápsula, evapore cuidadosamente até secar, e então aqueça até que as fumaças brancas dos sais de

Tabela V.12 Separação dos cations em grupos (continuação)

	amônio não mais se desprendam. Resíduo branco. Grupo V presente. Analise conforme a Tabela V.28 de separação de grupo (Seção V.17).

Para as notas de 1 a 16, veja o texto.

Notas e explicações da Tabela V.12. 1. Se a substância original foi completamente solúvel em HCl diluído, é evidente que não existem sais de prata e mercúrio (I). Quando o chumbo está presente, a solução pode ser límpida enquanto quente, mas o $PbCl_2$ se deposita ao esfriar-se a solução. Qualquer traço de chumbo que passa inadvertido neste grupo será precipitado com H_2S no grupo II.

Um precipitado pode formar-se por adição de HCl a certas soluções neutras ou levemente ácidas, mesmo quando nenhum metal do grupo I está presente. Isso pode ocorrer sob as seguintes condições:

a) As soluções aquosas de Sb, Bi e Sn, não contendo HCl livre, precipitam-se como oxicloretos por adição de excesso de ácido.

b) As soluções concentradas de certos cloretos, por exemplo, NaCl e $BaCl_2$, podem formar precipitados por adição de HCl; estes se dissolvem na diluição com água.

c) Os boratos podem produzir um precipitado branco, cristalino, de ácido bórico, particularmente se o ácido for concentrado; somente precipitações parciais podem ocorrer aqui.

d) Os silicatos podem produzir um precipitado gelatinoso de ácido silícico; somente precipitação parcial pode ocorrer aqui.

e) Os tiossais de arsênio, antimônio e estanho darão os correspondentes sulfetos.

2. A solução de H_2O_2 é adicionada a fim de oxidar Sn^{2+} a Sn^{4+}, assim conduzindo à precipitação de SnS_2 em lugar de SnS, um tanto gelatinoso. De preferência, o excesso de H_2O_2 deverá ser decomposto por ebulição, antes de se passar H_2S; caso contrário, uma quantidade de enxofre pode ser precipitada. A subseqüente separação dos grupos II.A e II.B, por meio de KOH aquoso, pode ser mais completa dessa forma, já que o SnS_2 se dissolve completamente, e o SnS se dissolve só parcialmente em KOH 2M.

Se se usar polissulfeto de amônio na separação dos grupos II.A e II.B, a adição de H_2O_2 não é essencial, já que $(NH_4)_2S_x$ irá oxidar SnS a SnS_2, e este último se dissolve como tioestanato SnS_3^{2-}.

3. É importante que a concentração de HCl seja aproximadamente correta, isto é, 0,3M, antes de se passar o H_2S: com concentrações mais altas de ácido, o chumbo, o cádmio e o estanho (II) serão incompletamente precipitados. Se a acidez for muito baixa, os sulfetos do grupo III.B (NiS, CoS e ZnS) podem ser precipitados.

Qualquer um dos dois métodos seguintes pode ser empregado para ajustar a concentração do ácido.

a) Concentre a solução até que ela tenha um volume de 10-15 ml. Esfrie. Adicione uma solução concentrada de NH_3, gota a gota, com uma pipeta de titulação, com constante agitação, até que a mistura fique alcalina

(ignore qualquer precipitado que se possa formar: ou este se dissolve quando HCl é adicionado ou então é convertido em sulfeto pelo tratamento com H_2S). Introduza HCl diluído, gota a gota, até que a mistura se torne ácida (use papel de tornassol). Então, adicione 3,0 ml de HCl 2M (medido numa pipeta graduada ou conta-gotas calibrado) e dilua a solução para um volume de 20 ml com água destilada.

b) Um procedimento alternativo é fazer uso do indicador violeta de metila (solução aquosa a 0,1% ou o papel indicador já preparado ou comprado pronto). A tabela abaixo dá a cor do indicador em várias concentrações de ácido.

Concentração de ácido	*p*H	Indicador violeta de metila
Neutra ou alcalina	7+	Violeta
0,1M HCl	1,0	Azul
0,25M HCl	0,6	Verde-azul
0,33M HCl	0,5	Verde-amarelo
0,50M HCl	0,3	Amarelo

Adicione 1 gota da solução do indicador violeta de metila e introduza HCl diluído ou NH_3 aquosa diluída (conforme a necessidade), gota a gota, e com constante agitação, até que a cor da solução fique verde-amarela: uma solução verde-azul é quase ácida, mas não o bastante, sendo ainda assim aceitável para a maioria das análises. (Se é possível obter o papel indicador, a solução completamente agitada deve ser respingada no papel recém-preparado.) Recomenda-se, para comparação, uma solução que contenha, digamos, 10 ml de HCl 0,3M e 1 gota de indicador recém-preparado; isso facilitará o correto ajuste da acidez. Um padrão mais satisfatório é uma solução-tampão (*buffer*), preparada com uma mistura de 5 ml de acetato de sódio 2M e 10 ml de HCl 2M; essa solução tem um *p*H de 0,5.

4. Para a passagem de H_2S na solução, esta é colocada num pequeno frasco cônico (um Erlenmeyer com 50 ml de capacidade é apropriado) e o método da "pressão" é usado como descrito na Seção **II.3**, 7. Aqueça a solução até quase a ebulição e passe H_2S, enquanto o frasco é agitado suavemente, com um movimento giratório, até que a precipitação esteja completa: esta se tornará evidente, quando o borbulhamento cessar completamente ou for reduzido a uma taxa muito baixa de 1-2 bolhas por minuto. A saturação é normalmente alcançada em 2-5 minutos. O melhor método de determinar se a filtração está completa é retirar, por filtração, uma parte da solução e testar o filtrado com H_2S. Obtendo-se somente um precipitado branco ou uma suspensão de enxofre, isso indica a presença de um agente oxidante.

Se um agente oxidante está presente, por exemplo, um permanganato, dicromato ou sal de ferro (III), como é demonstrado pela separação gradual de um fino precipitado branco de enxofre e/ou mudança na cor da solução, é comum passar SO_2 na solução quente até que a redução esteja completa; então retire por ebulição o excesso de SO_2 (teste com papel de $K_2Cr_2O_7$) e finalmente passe H_2S. Os arseniatos, em particular, são vagarosamente precipitados pelo H_2S: portanto, eles são geralmente reduzidos por SO_2 a arsenitos e então precipitados como As_2S_3 com H_2S, depois da remoção

prévia do SO_2 em excesso, a fim de evitar a interação deste último com H_2S e a conseqüente separação do S. Os compostos de estanho (IV) podem ser muito ligeiramente reduzidos ao estado divalente, por esse tratamento; a quantidade de redução é, contudo, tão pequena que pode ser desprezada. A solução original ou substância original deve ser testada para determinar o estado de valência do arsênio.

A objeção ao uso de SO_2 é que o ácido sulfúrico pode ser formado, especialmente por ebulição, e isso pode precipitar parcialmente o Pb, Sr e Ba como sulfatos. Qualquer precipitado formado nesse processo deve ser examinado para esses catíons: $PbSO_4$ é solúvel em solução de acetato de amônio.

Um procedimento alternativo que deve ser considerado quando o arseniato está presente, que não possui a desvantagem associada ao SO_2 e é talvez mais prático, é adicionar 2-3 ml de HCl concentrado e 0,5 ml de solução de iodeto de amônio a 10%. O arseniato é, desta forma, reduzido a arsenito, e, por saturação da solução quente com H_2S sob "pressão", o arsênio é completamente precipitado como As_2S_3. Essa redução pode ser levada a efeito depois que os sulfetos de outros elementos tenham sido precipitados na presença de HCl 0,3M. Os sulfetos precipitados podem ser lavados com um líquido de lavagem preparado pela dissolução de 0,25 g de NH_4NO_3 em 5 ml de água e tratando esta solução com H_2S. Este deve estar presente no líquido de lavagem, para impedir a oxidação dos sulfetos úmidos a sulfatos.

5. O ácido nítrico é adicionado a fim de oxidar ferro (II) a ferro (III); se o ferro (III) estava originalmente presente, terá sido reduzido pelo H_2S. Alternativamente, a água de bromo pode ser usada para a oxidação; o excesso de bromo deve ser removido por ebulição. O ferro (II) é incompletamente precipitado por solução de NH_3, na presença de NH_4Cl.

Os ácidos orgânicos (e seus aníons) interferem no curso normal da análise. Assim, na presença dos ácidos oxálico, tartárico ou cítrico, a adição do reagente do grupo NH_4Cl e solução de NH_3 pode não causar a precipitação dos hidróxidos de Fe, Al e Cr. Além disso, se o ácido oxálico está presente, os oxalatos de alguns dos metais dos grupos III.B, IV e do Mg, que são insolúveis em solução amoniacal, podem ser precipitados neste estágio. Portanto, é essencial destruir os ácidos orgânicos, cuja presença foi indicada nos ensaios preliminares, antes da precipitação do grupo III.A. Isso é melhor efetuado pela evaporação com ácido nítrico concentrado até que o resíduo preto esteja completamente oxidado. É importante não aquecer demasiadamente o resíduo, uma vez que isso pode converter Fe, Al ou Cr presentes em um óxido que será muito pouco solúvel em HCl concentrado.

Se o ácido benzóico e/ou salicílico estiverem presentes, os ácidos livres se separarão por adição de HCl e deverão, portanto, ser procurados no precipitado do grupo I. Se o ácido salicílico passar para o grupo III, é preciso tomar cuidado na evaporação à secura com HNO_3 concentrado, uma vez que o ácido nitrossalicílico explode, quando submetido a forte aquecimento.

6. Os boratos e fluoretos dos metais dos grupos III.B, IV e do Mg são insolúveis (ou muito pouco solúveis) em solução amoniacal, sendo, portanto, sujeitos à precipitação neste estágio. Eles podem ser removidos por repe-

tidas evaporações com HCl concentrado; o ácido bórico irá volatilizar-se lentamente no vapor, e o fluoreto de hidrogênio com o excesso de HCl.

7. O ácido bórico é mais rapidamente eliminado como borato de metila volátil, $B(OCH_3)_3$, altamente venenoso. Dois tratamentos com CH_3OH e HCl podem ser requeridos, se houver muito ácido bórico presente.

8. A não ser que os silicatos sejam removidos neste estágio, provavelmente, serão confundidos com $Al(OH)_3$ na separação de grupos. As evaporações repetidas com HCl concentrado convertem os silicatos numa forma granular de sílica hidratada, que é facilmente filtrada, especialmente após a digestão final com HCl diluído. O precipitado deve ser submetido ao ensaio da pérola de sal microcósmico ou ao ensaio de tetrafluoreto de silício (Seção **IV.26**).

As soluções de silicatos são decompostas por HCl diluído em ácido silícico, que pode parcialmente separar-se no grupo I, em forma gelatinosa. Aquele que não for precipitado no grupo I será precipitado pela solução de NH_4Cl no grupo III.A (veja silicatos, Seção **IV.26**, reação 2).

9. Os fosfatos dos metais dos grupos III.A, III.B, IV e do Mg são insolúveis em água e em solução amoniacal, e podem ser precipitados neste estágio. Um método excelente para a remoção do fosfato é dado na Tabela V.20 (Seção **V.13**).

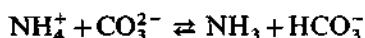
10. Recomenda-se que uma pequena porção do filtrado do grupo III.A seja testada primeiro com um pouco de NH_3 aquosa e H_2S. Obtendo-se um precipitado, a solução principal deve ser tratada dessa maneira. Se não há precipitado, os metais do grupo III.B estão ausentes e o filtrado principal do grupo III.A pode ser, então, empregado nos ensaios para o grupo IV etc.

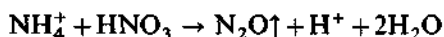
O estudante deve lembrar-se que as condições para precipitação do grupo III.B diferem das do grupo II. Neste último grupo, o H_2S é passado numa solução ácida na qual o gás é apenas ligeiramente solúvel e então muito gás escapa sem ser absorvido, a não ser que a técnica da "pressão" seja empregada. No primeiro grupo, a solução é alcalina, portanto, o H_2S é prontamente absorvido. Ademais, empregando bastante H_2S, o NiS pode formar parcialmente uma solução coloidal. Isso se evita, passando H_2S por 30-60 segundos e testando para precipitação completa. Alguns autores recomendam que o H_2S seja passado numa solução acidificada com ácido acético, evitando-se, assim, a complicação devida ao NiS coloidal.

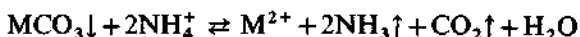
11. O líquido de lavagem do precipitado do grupo III.B pode consistir em NH_4Cl a 1%, ao qual 1% por volume de solução de sulfeto de amônio é adicionada. A oxidação dos sulfetos úmidos a sulfatos solúveis é, assim, consideravelmente reduzida.

12. Se a solução (ou o filtrado) do grupo III.B é marrom ou de cor escura, há suspeita da presença de Ni. A solução de coloração escura contém NiS coloidal, que passa através do papel de filtro. Ela pode ser acidificada com ácido acético e então fervida até que o NiS tenha coagulado; este pode ser adicionado ao precipitado do grupo III.B ou testado separadamente para Ni. Como regra geral, a adição de papel de filtro macerado (por exemplo, na forma de uma porção de acelerador de filtração Whatman ou tablete sem cinzas) à suspensão, antes da filtração, produzirá uma solução límpida ou incolor.

13. O filtrado deve ser acidificado imediatamente e concentrado para remover H_2S. A solução de sulfeto de amônio exposta ao ar oxida-se lentamente a sulfato de amônio e deverá então precipitar bário ou estrôncio, presentes como $BaSO_4$ ou $CrSO_4$. Outra razão para a imediata acidificação do filtrado do grupo III.B é evitar a absorção do CO_2 do ar, com a conseqüente formação de íons carbonato: estes também precipitam os íons do grupo IV.
14. O filtrado inicial do grupo III.B conterá uma concentração muito alta de sais de amônio. A concentração de íons amônio é muito maior do que o necessário para evitar a precipitação do $Mg(OH)_2$ e isso pode conduzir a precipitações incompletas dos carbonatos dos metais do grupo IV. Este último efeito é devido ao equilíbrio:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

o qual reduz a concentração de íons CO_3^{2-} livres em soluções que contêm íons NH_4^+. Por tais razões, a maioria dos sais de amônio deve ser eliminada primeiro. Isso pode ser feito tanto por volatilização simples quanto por adição de HNO_3 concentrado, como recomendado na Tabela V.12, quando os sais de amônio são decompostos a uma temperatura mais baixa do que a requerida para volatilização:

$$NH_4^+ + HNO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + H^+ + 2H_2O$$

Perdas por crepitação ou salpicadura durante essa operação devem ser evitadas.
15. A "solução de carbonato de amônio" contém muito hidrogenocarbonato de amônio, NH_4HCO_3, e, por conseguinte, formará hidrogenocarbonatos solúveis com os metais alcalino-terrosos, a menos que esteja presente um excesso de solução de amônia; no último caso, a quantidade normal de carbonato presente, $(NH_4)_2CO_3$, irá aumentar. Na precipitação do grupo IV, a solução deve ser aquecida (50°C), para decompor qualquer traço de hidrogenocarbonato formado. A solução, contudo, não deve ser fervida, porque o equilíbrio

$$MCO_3\downarrow + 2NH_4^+ \rightleftarrows M^{2+} + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

é deslocado para a direta, à medida que NH_3 e CO_2 são removidos. O excesso de carbonato de amônio decompõe-se também, especialmente acima de 60°C:

$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

A digestão também favorece as propriedades filtrantes do precipitado.
16. Devido à ligeira solubilidade do $CaCO_3$, $SrCO_3$ e $BaCO_3$ em soluções de sais de amônio, o filtrado do grupo IV irá conter diminutas quantidades de íons dos metais alcalino-terrosos, estando estes metais presentes. Uma vez que os metais do grupo IV podem interferir, dentro de certos limites, nos ensaios da chama para Na e K e também no ensaio de Na_2HPO_4 para Mg (se empregado), recomenda-se que o filtrado do grupo IV seja aquecido com, digamos, 1 ml de solução de $(NH_4)_2SO_4$ e solução de $(COONH_4)_2$ e filtrado a partir de qualquer precipitado que se forme. Possuindo con-

centrações comparativamente pequenas de sais de amônio, em geral isso é desnecessário, se o procedimento descrito na Tabela V.28 for adotado.

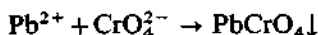
V.9 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO I (GRUPO DA PRATA). O resíduo, após a filtração do precipitado obtido com o ácido clorídrico diluído (Tabela V.12, Seção **V.8**), pode conter íons chumbo, prata e mercúrio (I). Sua separação e identificação podem ser efetuadas de acordo com o esquema mostrado na Tabela V.13.

Tabela V.13 Separação e identificação dos catíons do grupo I (grupo da prata). O precipitado pode conter $PbCl_2$, AgCl e Hg_2Cl_3. Primeiro, lave o precipitado no papel de filtro com 2 ml de HCl 2M e então 2-3 vezes com porções de 1 ml de água fria e rejeite o produto da lavagem. Transfira, então, o precipitado para um pequeno béquer ou tubo de ebulição, e ferva com 5-10 ml de água. Filtre a quente (1).

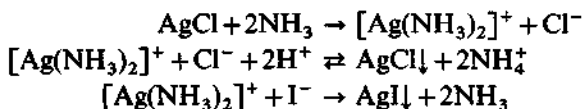
<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter Hg_2Cl_2 e AgCl. Lave o precipitado várias vezes com água quente até que as águas da lavagem não produzam nenhum precipitado com solução de K_2CrO_4: isso assegura a completa remoção do Pb.
Derrame 3-4 ml de solução de NH_3 quente diluída sobre o precipitado e recolha o filtrado (2).</td><td rowspan="3">Pode conter $PbCl_2$. Esfrie uma porção da solução: um precipitado branco, cristalino, de $PbCl_2$ é obtido, se Pb estiver presente, em qualquer quantidade.
Divida o filtrado em 3 partes:
I) Adicione solução de K_2CrO_4. Precipitado amarelo de $PbCrO_4$, insolúvel em ácido acético diluído.
II) Adicione solução de KI. Precipitado amarelo de PbI_2, solúvel em água fervendo a uma solução incolor, que deposita cristais amarelos brilhantes por resfriamento.
III) Adicione H_2SO_4 diluído. Precipitado branco de $PbSO_4$, solúvel em solução de acetato de amônio.
Pb presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado (5)</th></tr>
<tr><td>Se for preto, consiste em $Hg(NH_2)Cl +$ $+ Hg$ (3). Hg_2^{2+} presente (4).</td><td>Pode conter $[Ag(NH_3)_2]^+$.
Divida em 3 partes:
I) Acidifique com HNO_3 diluído. Precipitado branco de AgCl.
II) Adicione algumas gotas de solução de KI. Precipitado amarelo-pálido de AgI.
III) Adicione algumas gotas do reagente rodanina.*
Ag presente.</td></tr>
</table>

* Veja Seção **III.6**, reação 11.

Notas e explicações da Tabela V.13. 1. Os íons chumbo, prata e mercúrio (I) são precipitados por HCl diluído como cloretos insolúveis $PbCl_2$, AgCl e Hg_2Cl_2, respectivamente; os cloretos de todos os outros metais comuns são solúveis, entre os quais, o $PbCl_2$ é solúvel em água em ebulição, enquanto Hg_2Cl_2 e AgCl são insolúveis. A extração do precipitado com água quente, portanto, remove o $PbCl_2$. Os testes confirmatórios para íons chumbo são aplicados às soluções assim obtidas, por exemplo, com dicromato de potássio:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$$

2. AgCl é solúvel em solução de NH_3 diluída, produzindo o íon complexo solúvel $[Ag(NH_3)_2]^+$. Este complexo é decomposto tanto por HNO_3 diluído

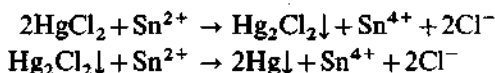
como por solução de KI, com a precipitação de sais insolúveis de AgCl e AgI, respectivamente:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_3$$

O reagente rodanina (Seção **III.6**, reação 11) dá um precipitado com solução de $[Ag(NH_3)_2]^+$; qualquer interferência por mercúrio e cobre (I) é, então, eliminada.

3. A conversão de Hg_2Cl_2 por solução de NH_4OH na mistura preta insolúvel de cloreto de mercúrio-amido, $Hg(NH_2)Cl$, e mercúrio finamente dividido:

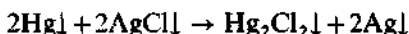
$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg\downarrow + NH_4^+ + Cl$$

A água-régia converte a mistura preta em $HgCl_2$ (veja mercúrio, Seção **III.5**, reação 1). O mercúrio (II) é, então, detectado com solução de $SnCl_2$:

$$2HgCl_2 + Sn^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$
$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

4. Este é um ensaio conclusivo para mercúrio (I). Ele pode ser posteriormente confirmado, dissolvendo o precipitado em 3-4 ml de água-régia em ebulição, diluindo, filtrando, se necessário, e adicionando solução de $SnCl_2$ (nota 3).

5. Se Hg está presente numa quantidade razoavelmente grande e Ag não foi detectada, efetue o teste confirmatório acima referido para Hg, e trate o resíduo totalmente lavado, insolúvel em água-régia, com solução diluída de NH_3. Filtre, se necessário, e adicione HNO_3 diluído à solução límpida. Um precipitado branco de AgCl irá formar-se, se pequenas quantidades de Ag estiverem presentes. Este é um procedimento alternativo para separar Hg e Ag numa mistura de $Hg_2Cl_3 - AgCl$.

Quando a quantidade de $Hg(NH_2)Cl$ + Hg é grande e a do AgCl é pequena, o último pode ser reduzido à prata metálica de acordo com a reação:

$$2Hg\downarrow + 2AgCl\downarrow \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2Ag\downarrow$$

e assim escapar à detecção.

V.10 SEPARAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO II NOS GRUPOS II.A E II.B. Tendo precipitado os sulfetos dos catíons do grupo II (Seção **V.8**, Tabela V.12), a tarefa seguinte é separá-los nos grupos II.A (Hg^{2+}, Bi^{3+},

Tabela V.14 Separação do grupo II nos grupos II.A e II.B pelo método do polissulfeto de amônio. O precipitado pode consistir em sulfetos dos metais do grupo II.A (HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS) e os do grupo II.B (As_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2). Lave os sulfetos precipitados com um pouco de solução 1M de NH_4Cl, que tenha sido saturada, com H_2S (este último para evitar a conversão de CuS em $CuSO_4$, por oxidação atmosférica), transfira para uma cápsula de porcelana, adicione 5 ml de solução amarela de polissulfeto de amônio (1), aqueça a 50°-60°C (2) e mantenha nesta temperatura por 3-4 minutos com agitação constante. Filtre (3).

Tabela V.14 Separação do grupo II nos grupos II.A e II.B pelo método do polissulfeto de amônio (continuação)

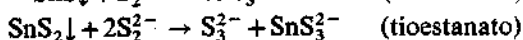
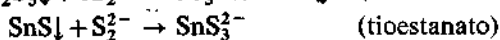
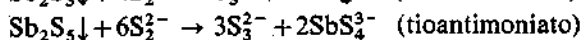
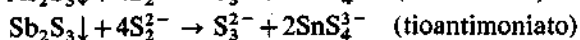
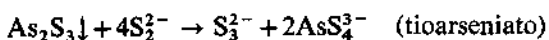
Resíduo	Filtrado
Pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS. Lave uma ou duas vezes com pouca quantidade de solução diluída (1:100) de polissulfeto de amônio e, posteriormente, com solução de NH_4NO_3 a 2% e rejeite todo o produto de lavagem. Grupo II.A presente.	Pode conter soluções dos tiossais $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_2SbS_4$ e $(NH_4)_2SnS_3$. Adicione HCl concentrado, gota a gota, parando tão logo tenha se acidificado (teste com papel de tornassol) e aqueça suavemente. Um precipitado amarelo ou laranja (4), que pode conter As_2S_5, Sb_2S_5 e SnS_2 (5), indica que o grupo II.B está presente (6).

Pb^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}) e II.B (As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}). Existem dois métodos recomendados para tal finalidade, um fazendo uso de polissulfeto de amônio (amarelo) e o outro empregando hidróxido de potássio.

a) Método do polissulfeto de amônio. A separação pode ser realizada de acordo com o esquema mostrado na Tabela V.14.

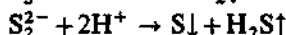
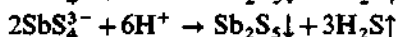
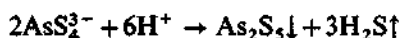
Notas e explicações da Tabela V.14. 1. Os sulfetos de mercúrio, chumbo, bismuto, cobre, cádmio, arsênio, antimônio e estanho são precipitados por H_2S na presença de HCl diluído (0,3M). Os sulfetos de arsênio (As_2S_3), antimônio (Sb_2S_3 e Sb_2S_5) e os de estanho (SnS_2) (grupo II.B) são solúveis em solução de polissulfeto de amônio (amarelo), formando tiossais, enquanto os dos outros metais (grupo II.A) são insolúveis. O sulfeto de estanho (II), SnS, é insolúvel e o trissulfeto de antimônio, Sb_2S_3, é escassamente solúvel em solução de sulfeto de amônio incolor, mas ambos se dissolvem facilmente em solução amarela de polissufeto de amônio; o SnS é convertido em tioestanato. A solução de polissulfeto de amônio amarelo contém um excesso de enxofre e pode ter a fórmula $(NH_4)_2S_2$. Esta é freqüentemente usada para representar o polissulfeto de amônio em equações escritas, mas há indícios de que a solução chegue, em números, ao pentassulfeto, $(NH_4)_2S_5$. Portanto, o polissulfeto de amônio amarelo, e não o polissulfeto de amônio incolor, é geralmente usado para separação dos grupos II.A e II.B. A separação do enxofre por acidificação é uma desvantagem.

Os seguintes processos ocorrem durante a dissolução:

$$As_2S_3\downarrow + 4S_2^{2-} \rightarrow S_3^{2-} + 2AsS_4^{3-} \quad \text{(tioarseniato)}$$
$$Sb_2S_3\downarrow + 4S_2^{2-} \rightarrow S_3^{2-} + 2SnS_4^{3-} \quad \text{(tioantimoniato)}$$
$$Sb_2S_5\downarrow + 6S_2^{2-} \rightarrow 3S_3^{2-} + 2SbS_4^{3-} \quad \text{(tioantimoniato)}$$
$$SnS\downarrow + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-} \quad \text{(tioestanato)}$$
$$SnS_2\downarrow + 2S_2^{2-} \rightarrow S_3^{2-} + SnS_3^{2-} \quad \text{(tioestanato)}$$

2. Se o extrato de polissulfeto de amônio for fervido por algum tempo ao ar, um oxissulfeto de antimônio, de cor vermelha, pode ser precipitado (Sb_2OS_2).

3. Se o precipitado for completamente solúvel em polissulfeto de amônio, o grupo II.A está ausente.

4. Por acidificação, os sulfetos, de estados de oxidação superiores, são precipitados, misturados com o enxofre que se origina do reagente. O gás sulfídrico é também liberado:

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$
$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$
$$S_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + H_2S\uparrow$$

5. Suspeitando-se da existência de muito enxofre e pouco sulfeto, agite com um pouco de benzeno: os sulfetos acumulam-se na interface.

6. As desvantagens relacionadas ao uso de polissulfeto de amônio na separação dos grupos II.A e II.B são:

I) O CuS e o HgS são dissolvidos.

II) Na presença de grandes quantidades de metais do grupo II.A, pequenas quantidades de estanho escapam à detecção.

III) A acidificação do extrato de polissulfeto de amônio leva à precipitação do enxofre, o qual pode mascarar a presença de sulfetos do grupo II.B.

IV) A solução de polissulfeto de amônio, a menos que seja recém-preparada, pode conter sulfato, e isso conduzirá à precipitação do bário como $BaSO_4$ etc.

b) Método do hidróxido de potássio. O método é apresentado na Tabela V.15.

Tabela V.15 Separação do grupo II nos grupos II.A e II.B pelo método do hidróxido de potássio (1). O precipitado pode consistir em sulfetos dos metais do grupo II.A (HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS) e os do grupo II.B (As_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2S_5 e SnS_2) (2). Lave os sulfetos precipitados com pouca quantidade de solução 1M de NH_4Cl, que tenha sido saturada com H_2S. Transfira o precipitado para um béquer de 100 ml ou recipiente de porcelana, adicione 10 ml de solução 2M de KOH e ferva, agitando constantemente (CUIDADO) (3), por 2-3 minutos. Adicione 3 ml de água saturada com H_2S recém-preparada, agite e filtre (de preferência, use um filtro duplo). Lave o resíduo com um pouco de água e recolha os lavados com o filtrado (4).

Resíduo	Filtrado
Pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS. Grupo II.A presente.	Pode conter AsO_3^{3-}, AsS_3^{3-}, SbO_2^-, SbS_2^-, $SbSO_3^{3-}$, SbS_4^{3-}, SnO_3^{2-}, SnS_3^{2-} e $[HgS_2]^{2-}$. Transfira para um pequeno frasco cônico (Erlenmeyer) ou béquer, adicione HCl concentrado, gota a gota, agitando até que a mistura esteja ácida ao papel de tornassol (5). Trate com H_2S por 2 minutos para assegurar a precipitação completa dos sulfetos. A formação de um precipitado indica a possível presença de Hg, As, Sb ou Sn. Filtre e lave o precipitado com um pouco de água. Grupo II.B presente.

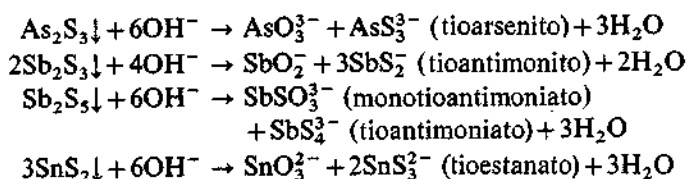
Notas e explicações da Tabela V.15. 1. O hidróxido de potássio é preferível ao hidróxido de sódio, visto que o antimoniato de sódio é escassamente solúvel.

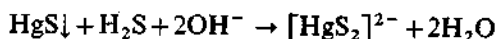
2. O sulfeto de estanho (II) não é completamente solúvel em KOH. A oxidação com solução de H_2O_2 terá convertido Sn^{2+} em Sn^{4+} (Tabela V.12).

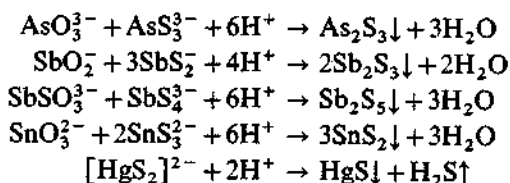
3. O hidróxido de potássio é uma substância extremamente perigosa por causa de seu efeito destrutivo sobre os olhos. Os precipitados, quando aquecidos com solução de KOH, tendem a estourar. Precauções adequadas deverão, portanto, ser tomadas. O processo deverá ser desenvolvido numa capela e óculos protetores deverão ser usados.

4. Por digestão do precipitado do grupo II com uma solução 2M de KOH, os sulfetos de As, Sb e Sn (IV) dissolvem-se, enquanto os de Hg, Pb, Bi, Cu e Cd permanecem inatacados. A solubilidade muito pequena de PbS é reduzida, adicionando-se um pouco de água de H_2S, e embora o HgS, em conseqüência, se dissolva na presença de H_2S, preparações são feitas para a detecção de Hg tanto no grupo II.A como no II.B.

Os seguintes processos ocorrem durante a dissolução (veja também nota 2):

$$As_2S_3\downarrow + 6OH^- \rightarrow AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} \text{ (tioarsenito)} + 3H_2O$$
$$2Sb_2S_3\downarrow + 4OH^- \rightarrow SbO_2^- + 3SbS_2^- \text{ (tioantimonito)} + 2H_2O$$
$$Sb_2S_5\downarrow + 6OH^- \rightarrow SbSO_3^{3-} \text{ (monotioantimoniato)} + SbS_4^{3-} \text{ (tioantimoniato)} + 3H_2O$$
$$3SnS_2\downarrow + 6OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 2SnS_3^{2-} \text{ (tioestanato)} + 3H_2O$$

Na presença de H_2S, alguma quantidade do HgS se dissolve:

$$HgS\downarrow + H_2S + 2OH^- \rightarrow [HgS_2]^{2-} + 2H_2O$$

5. Por acidificação, os sulfetos são reprecipitados:

$$AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_3\downarrow + 3H_2O$$
$$SbO_2^- + 3SbS_2^- + 4H^+ \rightarrow 2Sb_2S_3\downarrow + 2H_2O$$
$$SbSO_3^{3-} + SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2O$$
$$SnO_3^{2-} + 2SnS_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 3SnS_2\downarrow + 3H_2O$$
$$[HgS_2]^{2-} + 2H^+ \rightarrow HgS\downarrow + H_2S\uparrow$$

V.11 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO II.A. Para a separação e identificação dos catíons do grupo II.A (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}), dois métodos um tanto diferentes são recomendados. Em função dos reagentes usados, eles são chamados: *a*) método do ácido sulfúrico, *b*) método do hidróxido de sódio.

a) Método do ácido sulfúrico. O método é descrito na Tabela V.16.

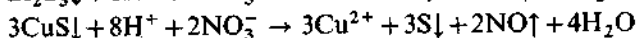
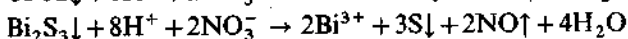
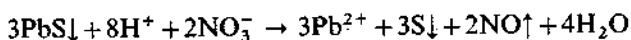
Tabela V.16 Separação dos catíons do grupo II.A pelo método do ácido sulfúrico. O precipitado pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS. Transfira para um béquer ou recipiente de porcelana, adicione 5-10 ml de HNO_3 diluído, ferva suavemente por 2-3 minutos e lave com um pouco de água (1).

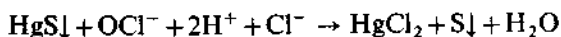
Resíduo	Filtrado
Preto, HgS. Dissolva numa mistura de solução 1M de NaOCl e 0,5 ml de HCl diluído.	Pode conter nitratos de Pb, Bi, Cu e Cd. Teste uma pequena porção para Pb, adicionando H_2SO_4 diluído e álcool. Um precipitado branco de $PbSO_4$ indica que Pb está presente. Se o Pb está presente, adicione H_2SO_4 diluído ao remanescente da solução, concentre na capela, até o aparecimento de fumaças brancas (provenientes da dissociação do H_2SO_4). Esfrie, adicione 10 ml de

Tabela V.16 Separação dos catíons do grupo II.A pelo método do ácido sulfúrico (continuação)

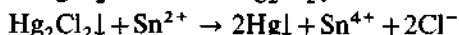
<table>
<tr>
<td rowspan="5">Adicione 1 ml de HCl diluído, separe por ebulição o excesso de Cl_2 e esfrie. Adicione solução de $SnCl_2$.
Precipitado branco, tornando-se cinza ou preto.
Hg^{2+} presente (2).</td>
<td colspan="3">água, agite, deixe repousar por 2-3 minutos, filtre e lave com um pouco de água.</td>
</tr>
<tr>
<th>Resíduo</th>
<th colspan="2">Filtrado</th>
</tr>
<tr>
<td rowspan="3">Branco, $PbSO_4$. Derrame 2 ml de acetato de amônio a 10% no filtro, por várias vezes, adicione ao filtrado algumas gotas de ácido acético diluído e depois solução de K_2CrO_4. Precipitado amarelo de $PbCrO_4$.
Pb presente (3).</td>
<td colspan="2">Pode conter nitratos e sulfatos de Bi, Cu e Cd. Adicione solução concentrada de NH_3, até que a solução esteja distintamente alcalina. Filtre (4).</td>
</tr>
<tr>
<th>Resíduo</th>
<th>Filtrado</th>
</tr>
<tr>
<td>Branco, pode ser $Bi(OH)_3$.
Lave, dissolva num volume mínimo de HCl diluído e derrame sobre uma solução de tetrahidroxiestanato (II) de sódio frio (5).
Bi presente.
Como alternativa, dissolva um pouco de precipitado em 2-3 gotas de HNO_3 diluído. Coloque 1 gota dessa solução sobre o papel de filtro umedecido com o reagente KI – cinchonina.
Mancha vermelho-laranja.
Bi presente.</td>
<td>Pode conter $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e $[Co(NH_3)_4]^{2+}$.
Se for de cor azul profundo, o Cu está presente em quantidade. Confirme a presença de Cu, acidificando uma porção do filtrado com ácido acético diluído, e adicione solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ (6).
Precipitado marrom avermelhado.
Cu presente (7).
Ao remanescente do filtrado, adicione solução de KCN, gota a gota, até que a cor desapareça; então, adicione mais 1 ml em excesso.
Passe H_2S durante 20-30 segundos (8).
Precipitado amarelo, às vezes descorado, de CdS.
Cd presente.
Separe o precipitado por filtração e dissolva uma porção em 1 ml de HCl diluído: aqueça até a ebulição para expelir H_2S e a maior parte do ácido e aplique o teste de "cadíon-2B" em 1 gota da solução. Uma mancha rosa confirma a presença de Cd (9).</td>
</tr>
</table>

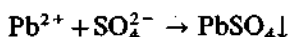
Notas e explicações da Tabela V.16. 1. HgS é insolúvel em HNO_3 diluído, enquanto PbS, Bi_2S_3, SuS e CdS são solúveis:

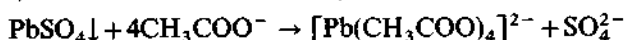
$$3PbS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Pb^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$Bi_2S_3\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 2Bi^{3+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$3CuS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$3CdS\downarrow + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cd^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

2. HgS dissolve-se na mistura de HCl e NaOCl para formar $HgCl_2$ (não dissociado):

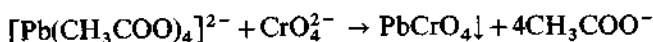
$$HgS\downarrow + OCl^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow HgCl_2 + S\downarrow + H_2O$$

Como alternativa, o precipitado pode ser dissolvido em água-régia (veja Seção **III.8**, reação 1).

A identificação do mercúrio com cloreto de estanho (II) é baseada na redução, primeiro, a calomelano (branco) e depois a mercúrio (cinza):

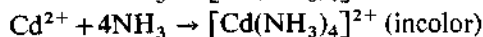
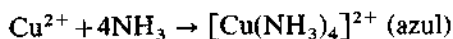
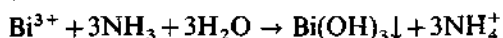
$$2HgCl_2 + Sn^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$
$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

3. O filtrado proveniente do tratamento com ácido nítrico contém os nitratos de Pb, Bi, Cu e Cd. O H_2SO_4 diluído precipita Pb como $PbSO_4$, deixando os outros metais (que formam sulfatos solúveis) em solução:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$$

O objetivo da evaporação com H_2SO_4, até que fumaças brancas apareçam, é eliminar HCl e HNO_3, que têm uma ligeira ação solvente sobre $PbSO_4$. Este é dissolvido em acetato de amônio, formando o complexo tetracetatoplumbato (II):

$$PbSO_4\downarrow + 4CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_4]^{2-} + SO_4^{2-}$$

do qual K_2CrO_4 (ou $K_2Cr_2O_7$) faz precipitar $PbCrO_4$, amarelo:

$$[Pb(CH_3COO)_4]^{2-} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 4CH_3COO^-$$

4. A adição de excesso de NH_3 resulta na precipitação de $Bi(OH)_3$ e na formação de complexos de tetramina solúveis de Cu^{2+} e Cd^{2+}:

$$Bi^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

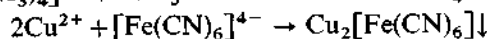
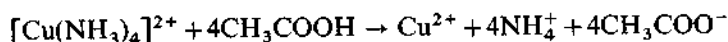
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} \text{ (azul)}$$
$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} \text{ (incolor)}$$

Se a solução se tornar azul, o cobre está presente.

5. A solução de tetrahidroxiestanato (II) de sódio (ou estanito de sódio) é preparada, adicionando NaOH à solução de $SnCl_2$, até que o precipitado branco de $Sn(OH)_2$ se dissolva completamente.

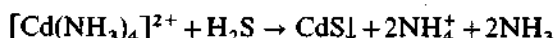
O ensaio é baseado na formação do bismuto metálico:

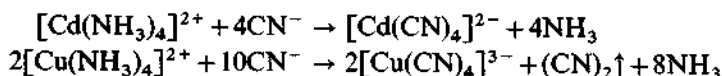
$$2Bi^{3+} + 3[Sn(OH)_4]^{2-} + 6OH^- \rightarrow 2Bi\downarrow + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

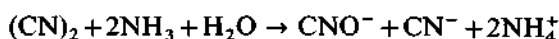
6. O ácido acético decompõe o complexo azul de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ em Cu^{2+}, que, por sua vez, é precipitado por $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4CH_3COOH \rightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+ + 4CH_3COO^-$$
$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

7. Um precipitado alternativo é o seguinte: acidifique uma porção (sem excesso) com suficiente quantidade de H_2SO_4. Adicione 1 gota dessa solução a algumas gotas de solução de $ZnSO_4$ e introduza um pouco do reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio. Um precipitado violeta confirma a presença de Cu^{2+} (Seção **III.10**, reação 12). O precipitado pode

ser tornado claramente visível, adicionando-se um pouco de álcool amílico e agitando: ele se aglutina e colore o material orgânico jacente.
8. Sendo a solução incolor, isso indica que Cu^{2+} está ausente. Neste caso, não há necessidade de adição de KCN, mas o H_2S pode ser introduzido imediatamente. Um precipitado amarelo indica que Cd^{2+} está presente:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

Se Cu^{2+} também está presente, o KCN tem de ser adicionado, formando os íons complexos incolores:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$$
$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 10CN^- \rightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + (CN)_2\uparrow + 8NH_3$$

Note que o cobre é monovalente no complexo. O cianogênio, que é formado, reage parcialmente para formar os íons cianeto e cianato:

$$(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow CNO^- + CN^- + 2NH_4^+$$

O complexo tetracianocuprato (I) é tão estável que o H_2S não produz nenhum precipitado (Seção **I.31**). A partir do complexo amarelo tetracianocadmiato (II), o CdS é precipitado com H_2S:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S + 2NH_3 \rightarrow CdS\downarrow + 2NH_4^+ + 4CN^-$$

9. O Cd pode ser confirmado no precipitado pelo ensaio de calcinação com $(COONa)_2$ (Seção **III.11**, reação 9).

b) Método do hidróxido de sódio. Este método é descrito na Tabela V.17.

Tabela V.17 Separação dos catíons do grupo II.A pelo método do hidróxido de sódio. O precipitado pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CdS e CuS. Transfira o precipitado para um pequeno béquer ou recipiente de porcelana, adicione 5 ml de HNO_3 diluído, ferva suavemente por alguns minutos, filtre e lave com um pouco de água (1).

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="3">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="5">Preto: HgS. Dissolva numa mistura de 2,5 ml de solução 1M de NaOCl e 0,5 ml de HCl diluído. Adicione 1 ml de HCl diluído, elimine por ebulição o excesso de Cl_2 e esfrie. Adicione solução de $SnCl_2$. Precipitado branco, tornando-se cinza ou preto.
Hg^{2+} presente (2).</td><td colspan="3">Pode conter Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}. Adicione excesso de solução concentrada de NH_3 até que a precipitação esteja completa. Filtre (3).</td></tr>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter $Bi(OH)_3$ e $Pb(OH)_2$. Aqueça com 5 ml de solução de NaOH e filtre (4).</td><td rowspan="3">Pode conter $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$. Se é incolor, o Cu está ausente; teste então diretamente para Cd, passando H_2S durante 10-20 segundos na solução amoniacal.
Precipitado amarelo de CdS.
Cd presente.
Se for azul, Cu presente. Divida a solução em 2 partes desi-</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Pode ser $Bi(OH)_3$. Lave com um pouco de água. Derrame solução de tetrahidroxiestanato (II) de sódio sobre o filtro.
Enegrecimento do precipitado.</td><td>Pode conter tetrahidroxiplumbato, $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Acidifique com ácido acético diluído e adicione solução de K_2CrO_4. Precipi-</td></tr>
</table>

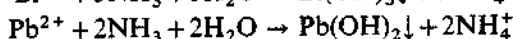
Tabela V.17 Separação dos catíons do grupo II.A pelo método do hidróxido de sódio (continuação)

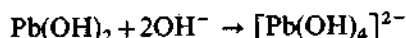
	Bi presente (5). Alternativamente, dissolva um pouco do precipitado em 2-3 gotas de HNO_3 diluído; coloque uma gota desta solução sobre o papel de filtro umedecido com reagente iodeto de potássio – cinchonina. Mancha vermelho-laranja. Bi presente.	tado amarelo de $PbCrO_4$. Pb presente (6).	guais. Porção menor: acidifique com ácido acético diluído e adicione solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ (7). Precipitado marrom avermelhado. Cu presente (8). Porção maior: adicione solução de KCN gota a gota até que a solução se descore. Passe H_2S durante 10-20 segundos. Precipitado amarelo imediato de CdS (9). Cd presente (10).

Notas e explicações da Tabela V.17. 1. Veja nota 1 da Tabela V.16.
2. Veja nota 2 da Tabela V.16.
3. Adicionando um excesso de NH_3, o Cu^{2+} e Cd^{2+} são complexados e permanecem em solução:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$
$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+}$$

O Bi^{3+} e Pb^{2+}, contudo, são precipitados como hidróxidos:

$$Bi^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$
$$Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

4. O $Bi(OH)_3$ precipitado não é afetado, se o NaOH é adicionado, enquanto o $Pb(OH)_2$ se dissolve:

$$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}$$

5. Veja nota 5 da Tabela V.16.
6. Veja nota 3 da Tabela V.16.
7. Veja nota 6 da Tabela V.16.
8. Veja nota 7 da Tabela V.16.
9. Veja nota 8 da Tabela V.16.
10. Veja nota 9 da Tabela V.16.

V.12 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO II.B. Para a separação dos catíons do grupo II nos grupos II.A e II.B, dois métodos foram mencionados (Seção **V.10**, Tabelas V.14 e V.15). Para separar e identificar os catíons do grupo II.B, um dos dois procedimentos recomendados deve ser seguido, de acordo com o método escolhido na etapa anterior. Se o método do polissulfeto de amônio (método *a*) foi o preferido na Seção **V.10**, então o método *a* deve ser aplicado aqui. O método *b*, por outro lado, deve ser usado, se o método do hidróxido de potássio foi seguido para separar os grupos II.A e II.B.

a) Método do polissulfeto de amônio. A separação e identificação de As, Sb e Sn podem ser efetuadas de acordo com o esquema da Tabela V.18.

Tabela V.18 Separação dos catíons do grupo II.B pelo método do polissulfeto de amônio. Trate o extrato de polissulfeto de amônio amarelo do precipitado do grupo II (veja Tabela V.14) com HCl diluído, com agitação constante, até que esteja ligeiramente ácido (teste com papel de tornassol), aqueça e agite por 1-2 minutos. Um fino precipitado branco ou amarelo é apenas enxofre. Um precipitado floculento, amarelo ou laranja, indica a presença de As, Sb e/ou Sn (1). Filtre e lave o precipitado, que pode conter As_2S_5, As_2S_3, Sb_2S_5 e S, com um pouco de água de H_2S. Rejeite a água de lavagem (2). Transfira o precipitado para um pequeno frasco cônico (ou Erlenmeyer), adicione 5-10 ml de HCl concentrado e ferva suavemente por 5 minutos (com funil na boca do frasco). Dilua com 2-3 ml de água, passe H_2S durante 1 minuto para reprecipitar pequenas quantidades de arsênio que podem ter-se dissolvido, e filtre (3).

Resíduo	Filtrado
Pode conter As_2S_5, As_2S_3 e S (amarelo). Dissolva o precipitado em 3-4 ml de solução diluída aquecida de NH_3, filtre (se necessário), adicione 3-4 ml de H_2O_2 a 3% e aqueça por alguns minutos, para oxidar o arsenito a arseniato. Adicione alguns ml do reagente $Mg(NO_3)_2$. Agite e deixe repousar. Precipitado branco, cristalino, de $Mg(NH)_4AsO_4.6H_2O$. As presente. Separe por filtração o precipitado e derrame 1 ml de solução de $AgNO_3$ contendo 6-7 gotas de ácido acético 2M sobre o resíduo no filtro. Resíduo vermelho-marrom de Ag_3AsO_4 (4).	Pode conter Sb^{3+} e Sn^{4+}. Ferva para expelir H_2S e divida a solução fria em quatro partes: I) Alcalinize (sem excesso) com solução de NH_3 diluída, não considere qualquer precipitado, adicione 1-2 g de ácido oxálico sólido, ferva e passe H_2S durante 1 minuto no filtrado quente. Precipitado laranja de Sb_2S_3. Sb presente. II) A duas gotas de solução numa placa de toque, adicione um pequeno cristal de $NaNO_2$ e 2 gotas do reagente rodamina-B. Solução ou precipitado violeta. Sb presente (5). III) Neutralize parcialmente o líquido, adicione 10 cm de um fio de ferro limpo a 1 ml da solução (se há muito Sb presente, é melhor reduzir com Mg pulverizado). Aqueça suavemente para reduzir o estanho ao estado divalente e filtre numa solução de $HgCl_2$. Precipitado branco de Hg_2Cl_2, ou cinza de Hg. Sn presente. IV) Trate 0,2-0,3 ml das soluções com 5-10 mg de Mg pulverizado, adicione 2 gotas de solução de $FeCl_2$, 2-3 gotas de solução 1M de ácido tartárico, 1-2 gotas do reagente dimetilglioxima e solução diluída de NH_3, até se tornar básico. Coloração vermelha. Sn presente (6).

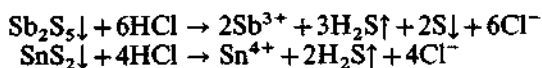
Notas e explicações da Tabela V.18. 1. Se Cu está presente no precipitado original do grupo II, uma pequena quantidade pode ser dissolvida pelo reagente polissulfeto de amônio e coprecipitada neste estágio (vermelho acastanhado).

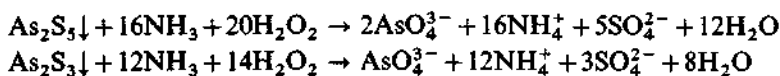
2. É impossível decidir, neste estágio, se os íons estavam originalmente presentes no estado de oxidação mais baixo (As^{3+}, Sb^{2+}, Sn^{2+}) ou mais alto (As^{5+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}). Isso pode ser determinado a partir da amostra original (para reações específicas, veja as seções nas quais as reações desses íons são descritas).

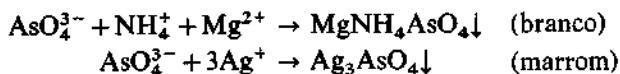
3. O precipitado, obtido após acidificação, contém As_2S_5, algumas quantidades de As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2 e S (proveniente da decomposição do reagente). Para as reações químicas, veja nota 4 da Tabela V. 14, Seção **V.10.**

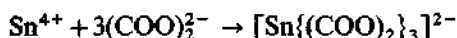
A separação com HCl concentrado é baseada no fato de que As_2S_5 e

também As_2S_3 são insolúveis em HCl concentrado, enquanto Sb_2S_5 e SnS_2 se dissolvem:

$$Sb_2S_5\downarrow + 6HCl \rightarrow 2Sb^{3+} + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow + 6Cl^-$$
$$SnS_2\downarrow + 4HCl \rightarrow Sn^{4+} + 2H_2S\uparrow + 4Cl^-$$

4. Os precipitados de As_2S_3 e As_2S_5 são convertidos por NH_3 e H_2O_2 em arseniatos solúveis:

$$As_2S_5\downarrow + 16NH_3 + 20H_2O_2 \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 16NH_4^+ + 5SO_4^{2-} + 12H_2O$$
$$As_2S_3\downarrow + 12NH_3 + 14H_2O_2 \rightarrow AsO_4^{3-} + 12NH_4^+ + 3SO_4^{2-} + 8H_2O$$

As reações de identificação do As são as seguintes:

$$AsO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} \rightarrow MgNH_4AsO_4\downarrow \quad \text{(branco)}$$
$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4\downarrow \quad \text{(marrom)}$$

5. O filtrado proveniente do tratamento com HCl contém os íons Sb^{3+} e Sn^{4+}. Quando o ácido oxálico (com NH_3) é adicionado, um complexo estável de trioxalatoestanato (IV) é formado:

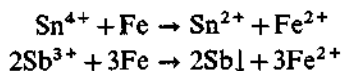
$$Sn^{4+} + 3(COO)_2^{2-} \rightarrow [Sn\{(COO)_2\}_3]^{2-}$$

com o qual o H_2S não produz um precipitado. O Sb_2S_3 é precipitado sob estas condições:

$$2Sb^{3+} + 3H_2S + 6NH_3 \rightarrow Sb_2S_3\downarrow + 6NH_4^+$$

O antimônio é identificado com a reação da rodamina-B (veja Seção **III.15**, reação 7).

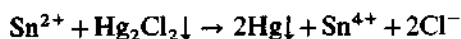
O tratamento contínuo com H_2S (cerca de 5-6 minutos) pode levar à decomposição parcial do complexo trioxalatoestanato (IV), que será indicado pelo escurecimento do precipitado laranja de Sb_2S_3.

6. A adição de ferro metálico à solução diluída resulta na redução de Sn^{4+} a Sn^{2+}, e Sb^{3+} a Sb metálico:

$$Sn^{4+} + Fe \rightarrow Sn^{2+} + Fe^{2+}$$
$$2Sb^{3+} + 3Fe \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Fe^{2+}$$

O ensaio para Sb^{2+} com $HgCl_2$ envolve primeiro a formação de Hg_2Cl_2 branco:

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

e, então, estando Sn^{2+} presente e em excesso, o precipitado branco torna-se cinza, quando Hg é formado:

$$Sn^{2+} + Hg_2Cl_2\downarrow \rightarrow 2Hg\downarrow + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Para o ensaio de dimetilglioxima – $FeCl_3$, veja Seção **III.18**, reação 6.

b) Método do hidróxido de potássio. A separação e identificação de As, Sb e S, a partir do extrato de hidróxido de potássio, podem ser conduzidas de acordo com o esquema descrito na Tabela V.19.

Tabela V.19 Separação dos catíons do grupo II.B pelo método do hidróxido de potássio. O filtrado do grupo do cobre (extrato de KOH) pode conter AsO_3^{3-}, AsS_3^{3-}, SbO_2^-, SbS_2^-, $SbSO_3^{3-}$, SbS_4^{3-}, SnO_3^{2-}, SnS_3^{2-}, e $[HgS_2]^{2-}$ (1). Adicione HCl concentrado cautelosamente (gota a gota e com agitação cuidadosa) até que a solução esteja claramente ácida em relação ao papel de tornassol. Trate com H_2S durante 2-3 minutos, para assegurar a completa precipitação dos sulfetos. A formação de um precipitado indica a possível presença de HgS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5 e SnS_2 (2). Filtre; lave o precipitado com um pouco de água e rejeite a água da lavagem. Transfira o precipitado para um pequeno frasco cônico (ou Erlenmeyer), adicione 5-10 ml de HCl concentrado, aqueça até a ebulição (NA CAPELA) e mantenha a mistura cerca do ponto de ebulição, sobre uma chama livre, por 3-5 minutos; agite constantemente. Dilua com um pouco de água e filtre (3).

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter HgS, As_2S_3, As_2S_5 e alguma quantidade de S. Se for amarelo, só As está presente; lave com um pouco de água. Derrame 5 ml de solução diluída de NH_3 no filtro por 2-3 vezes.</td><td rowspan="3">Pode conter Sb^{3+} e Sn^{4+}.
Divida em quatro partes:
I) Alcalinize com solução diluída de NH_3, não considere qualquer precipitado, adicione 1-2 g de ácido oxálico sólido, ferva e passe H_2S durante cerca de 1 minuto na solução quente.
Precipitado laranja de Sb_2S_2.
Sb presente.
II) A 2 gotas da solução numa placa de toque, adicione um pequeno cristal de $NaNO_2$ e depois 2 gotas do reagente rodamina-B.
Precipitado ou solução violeta.
Sb presente (5).
III) Neutralize parcialmente o líquido, adicione 10 cm de um fio de ferro limpo a 1 ml da solução (se há muito Sb presente, é melhor reduzir com Mg pulverizado). Aqueça suavemente para reduzir o estanho ao estado divalente e filtre numa solução de $HgCl_2$.
Precipitado branco de Hg_2Cl_2, ou cinza de Hg.
Sn presente.
IV) Trate 0,2-0,3 ml da solução com 5-10 mg de Mg pulverizado, adicione 2 gotas de solução de $FeCl_2$, 2-3 gotas de solução 1M de ácido tartárico, 1-2 gotas do reagente dimetilglioxima e solução diluída de NH_3, até se tornar básico. Coloração vermelha.
Sn presente (6).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Se for de cor escura (HgS).
Hg presente.
Confirme como na Tabela V.16, se Hg não foi encontrado no grupo II.A.</td><td>Adicione HNO_3 diluído até que esteja distintamente ácido.
Precipitado amarelo de As_2S_3.
As presente.
Confirme pela redissolução do precipitado em 3-4 ml de solução diluída de NH_3 quente, adicione 3-4 ml de solução de H_2O_2 a 3% e aqueça por alguns minutos para oxidar o arsenito a arseniato. Adicione alguns ml do reagente $Mg(NO_3)_2$, agite e deixe repousar.
Precipitado branco de $Mg(NH_4)^-AsO_4.6H_2O$. Derrame no filtro 1 ml de solução de $AgNO_3$, contendo 6-7 gotas de ácido acético 2M.
Resíduo de Ag_3AsO_4 vermelho acastanhado (4).</td></tr>
</table>

Notas e explicações da Tabela V.19. 1. Veja nota 2 da Tabela V.18.
2. Veja nota 5 da Tabela V.18.
3. Veja nota 3 (segunda parte) da Tabela V.18.
4. Veja nota 4 da Tabela V.18.
5. Veja nota 5 da Tabela V.18.
6. Veja nota 6 da Tabela V.18.

V.13 REMOÇÃO DE ÍONS INTERFERENTES ANTES DA PRECIPITAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III. No exame do esquema geral de separação dos catíons em grupos (Seção **V.18**, Tabela V.12), foram feitas referências ao fato de que certos íons podem interferir na separação e identificação dos catíons dos grupos III ao V. Esses íons são: fosfato, silicato, borato, fluoreto e aníons de ácidos orgânicos. Do ponto de vista de sua ação interferente, eles podem ser divididos em 2 grupos principais:

I) Aqueles que, quando presentes em solução, se combinam com vários metais para formar íons complexos estáveis (compare Seções **I.31** e **I.32**); isso pode resultar na não precipitação desses metais com o reagente do grupo habitual. A esta classe pertencem os íons de ácidos orgânicos, tais como os ácidos oxálico, cítrico e tartárico, e também hidroxicompostos, tais como açúcares e amidos. Na presença deles, o ferro, cromo e alumínio podem ser incompletamente precipitados ou não precipitados pelo cloreto de amônio e solução de amônia.

II) Aqueles que, sob certas condições, formam compostos insolúveis com alguns dos metais dos grupos seguintes. É admissível, portanto, que sob as condições nas quais resulta a precipitação dos metais do grupo III.A, os metais dos grupos subseqüentes também serão precipitados em conseqüência da formação de compostos que são insolúveis ou escassamente solúveis na presença de cloreto de amônio e solução de amônia. Os mais importantes desses aníons são oxalatos, tartaratos, citratos, boratos, fluoretos e fosfatos. Os silicatos estão incluídos entre eles devido à precipitação do ácido silícico gelatinoso por cloreto de amônio e solução de amônia (veja silicatos, Seção **IV.26**, reação 2).

A referência a uma tabela de solubilidade mostrará que:

a) Os oxalatos, tartaratos e citratos da maioria dos metais dos grupos III.A, III.B e IV e do magnésio são insolúveis ou escassamente solúveis em água. (Deve-se notar que a maioria dos oxalatos e tartaratos, com exceção dos de cálcio, estrôncio e bário, forma sais complexos solúveis com excesso de oxalatos e tartaratos alcalinos, respectivamente; compare com o item I acima.)

b) Os boratos dos metais dos grupos III.A, III.B e IV são insolúveis em água; o borato de magnésio é escassamente solúvel (alguns desses, contudo, são solúveis em solução de cloreto de amônio).

c) Os fluoretos de cálcio e de magnésio são insolúveis e os de níquel, cobalto, estrôncio e bário são escassamente solúveis em água.

d) Os fosfatos dos metais dos grupos III.A, III.B e IV e do magnésio são insolúveis em água.

Além disso, os boratos, fluoretos, fosfatos, oxalatos, tartaratos e citratos dos metais dos grupos III.A, III.B e IV e do magnésio são insolúveis em solução alcalina, mas se dissolvem em solução ácida.

É evidente que, na presença de tais ácidos, os metais do grupo III.A não possam ser separados daqueles dos grupos remanescentes pela adição do habitual reagente do grupo, NH_4Cl e solução de NH_3. O esquema normal da análise sistemática é, portanto, modificado, quando quaisquer desses aníons ou todos eles estão presentes, antes de iniciar a precipitação do grupo III.A.

A presença de alguns desses aníons terá sido indicada nos ensaios preliminares. Os ácidos orgânicos são revelados nos ensaios por via seca e, particularmente, pela ação do ácido sulfúrico concentrado. Em vista da ocorrência comum de oxalatos e as indicações um tanto imprecisas dos ensaios preliminares, é recomendável que este íon seja testado numa porção do filtrado proveniente do grupo II, da qual todo o sulfeto de hidrogênio tenha sido expelido por ebulição. Isso é efetuado da forma mais simples, adicionando-se 1 ml de solução de $CaCl_2$ e 1 ml de solução de CH_3COONa a 1 ml da solução; se se formar um precipitado cristalino (que não deve ser confundido com CaF_2 gelatinoso), filtre, lave, dissolva em um pouco de H_2SO_4 diluído e a quente, filtre e adicione 2-3 gotas de solução diluída de $KMnO_4$ ao filtrado. Se a cor da solução de $KMnO_4$ desaparecer, um oxalato estará presente.

A presença de fluoreto é indicada no tratamento preliminar com ácido sulfúrico concentrado; um bastão de vidro úmido introduzido no tubo fica coberto com uma fina película de ácido silícico gelatinoso.

A detecção do borato é obtida no ensaio preliminar 10, da Seção **V.2.** Alternativamente, os ensaios para boratos podem ser efetuados após a precipitação do grupo II.

A presença de fosfato é sempre testada no filtrado do grupo II, do qual todo H_2S tenha sido expelido. A 1 ml da solução, adicione 1 ml de HNO_3 e 3 ml de solução de molibdato de amônio e aqueça a uma temperatura que não exceda a 40°. A produção de um precipitado amarelo brilhante confirma a presença de fosfato (Seção **IV.28**, reação 4).

Os aníons são removidos na seguinte ordem.

1. **Ácidos orgânicos.** O filtrado do grupo II é evaporado até a secura, quando então o carbono pode ser liberado e os ácidos orgânicos se decompõem. Pela evaporação repetida com HNO_3 concentrado, o resíduo preto é completamente oxidado. O resíduo não precisa ser aquecido muito fortemente, uma vez que Fe_2O_3, Cr_2O_3 e Al_2O_3 podem tornar-se escassamente solúveis em HCl.

2. **Boratos e fluoretos.** O resíduo proveniente do item 1 é repetidamente evaporado quase até a secura com HCl concentrado; o HF volatiliza-se com HCl, e o H_3BO_3 volatiliza-se no vapor.

Se o borato está presente e o fluoreto está ausente, o primeiro pode ser removido por evaporação repetida até a secura em banho-maria com uma mistura de 5 ml de metanol (inflamável!) e 10 ml de HCl concentrado. O borato volatiliza-se lentamente como borato de metila, $(CH_3)_3BO_3$ (VENENOSO).

3. **Silicatos.** A evaporação com HCl concentrado converte os silicatos em uma forma insolúvel de SiO_2. Por isso, por evaporação completa à secura com uma quantidade adicional de HCl concentrado, extração com água ou HCl diluído e filtração, os silicatos são completamente eliminados.

4. **Fosfatos.** Existem vários métodos de remoção dos íons fosfato. Destes, três métodos serão apresentados aqui. O primeiro, o *método do nitrato de zircônio,* é sem dúvida o mais conveniente; se aplicado corretamente, todos os íons fosfato são quantitativa e rapidamente removidos como fosfato de zircônio insolúvel. O *método do acetato de ferro (III)* foi extensivamente usado no passado; ele pode ser adaptado, se o nitrato de zircônio não for obtido no laboratório; seus fundamentos teóricos são também bastante interessantes. Finalmente, o *método do cloreto de estanho (IV)* é também descrito, porque este pode ser aplicado na presença de elementos "mais raros" (veja Seção **VII.23**).

a) Remoção de fosfatos pelo método do zircônio. O esquema apresentado na Tabela V.20 deve ser seguido, quando da remoção dos fosfatos pelo método do nitrato de zircônio.

Tabela V.20 Remoção de fosfatos pelo método do nitrato de zircônio. Reduza o volume da solução (filtrado do grupo II) a cerca de 10 ml, por evaporação, se for necessário. Ajuste a concentração de HCl, de modo que não exceda a 1M (1). Adicione 0,5-1 g de NH_4Cl sólido, agite até dissolver, e então adicione o reagente nitrato de zircônio (IV) (2), lentamente e com agitação, até que a precipitação esteja completa (3); um grande excesso do reagente deve ser evitado. Aqueça o conteúdo do tubo de ensaio ou do pequeno frasco cônico até começar a ebulição e agite com um bastão de vidro para evitar salpicaduras. Filtre no papel de filtração Whatman n.º 32 (4). Lave o precipitado com um pouco de água quente e junte as águas da lavagem com o filtrado.

Resíduo	Filtrado	
Fosfato de zircônio. Rejeite.	Teste se todo o fosfato foi precipitado, adicionando 1 gota do reagente nitrato de zircônio (IV). Adicione cerca de 0,5 g de NH_4Cl sólido, aqueça até a ebulição e adicione um ligeiro excesso de solução diluída de NH_3 (isto é, até que o odor de NH_3 se fixe na solução em ebulição). Aqueça por 2-3 minutos e filtre.	
	Resíduo	**Filtrado**
	Examine para o grupo III.A pela Tabela V.23 de separação de grupo (Seção **V.14**). O excesso de Zr será encontrado no resíduo após o tratamento com H_2O_2 e solução de NaOH (ou com peroxiborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$, e fervura) e acompanhará $Fe(OH)_3$, se o Fe estiver presente.	Examine para os grupos III.B, IV e V, conforme as explicações da Tabela V.12 (Seção **V.8**).

Notas e explicações da Tabela V.20. 1. A concentração de HCl não deve exceder a 1M, pois, do contrário, um líquido turvo sobrenadante é obtido e a precipitação do fosfato não será quantitativa.

2. O reagente é preparado aquecendo 10 g de nitrato de zirconila comercialmente puro, $ZrO(NO_3)_2.2H_2O$, e 100 ml de HNO_3 2M ao ponto de ebulição com agitação constante. Deixe que qualquer sólido não dissolvido se deposite por 24 horas e, então, decante a solução límpida.

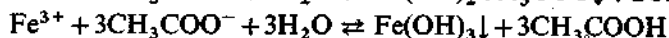
3. É importante que o excesso do reagente nitrato de zircônio não exceda a 25%; do contrário, um líquido turvo sobrenadante será obtido; essa turbidez não pode ser removida por filtração ou centrifugação. É melhor, portanto, adicionar a solução de nitrato de zircônio lentamente, com agitação,

até que a precipitação pareça estar completa, aqueça até começar a ebulição, filtre e teste o filtrado com o reagente etc.
4. A adição de metade de um acelerador de filtração Whatmam (ou um pouco de polpa de papel de filtro) ajuda a filtração. O acelerador de filtração consiste em papel de filtro comprimido que se desintegra por ebulição; aumenta a velocidade da filtração, pois retém parte do precipitado e assim evita a colmatagem dos poros do papel de filtro.

b) Remoção dos fosfatos pelo método do acetato de ferro (III). A base teórica do método do acetato de ferro (III) pode ser resumida como se segue:

I) $FePO_4$, $AlPO_4$ e, num grau menor, $CrPO_4$ são insolúveis em ácido acético diluído a quente tamponado por uma solução de acetato de amônio; os fosfatos dos metais dos grupos III.B e IV e do Mg são solúveis.

II) A precipitação de íons fosfato será completa só se os íons trivalentes estiverem em excesso. O procedimento depende da presença de um excesso de íons ferro (III). Este íon é escolhido, porque: *a*) é fácil testar o Fe^{3+} no filtrado do grupo II; *b*) o fosfato de ferro (III) é o menos solúvel em meio ácido acético; *c*) ele pode ser detectado mais facilmente por sua cor em solução aquosa. Além disso, o excesso de íons ferro (III) pode ser facilmente removido, desde que o acetato de ferro (III) seja consideravelmente hidrolisado por diluição e ebulição, e o excesso de ferro é precipitado como acetato básico de ferro (III) ou como hidróxido de ferro (III), ocluindo grandes quantidades de íons acetato.

$$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH$$
$$Fe^{3+} + 3CH_3COO^- + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow + 3CH_3COOH$$

A reação tende a ser reversível por resfriamento, motivo pelo qual a filtração da solução a quente é desejável.

III) A adição de solução de acetato de amônio a uma solução contendo íons ferro, alumínio e cromo produz os acetatos destes metais; por ebulição das soluções altamente diluídas, o acetato básico de ferro é quase completamente precipitado e o de alumínio é amplamente precipitado. O acetato de cromo não parece formar um acetato básico sob tais condições, mas, na presença de quantidades consideráveis de ferro e alumínio, o cromo é coprecipitado em grande extensão com estes dois elementos, tanto como acetato básico ou como um complexo de adsorção.

A separação pode ser feita de acordo com o esquema apresentado na Tabela V.21.

Tabela V.21 Remoção dos fosfatos pelo método do acetato do ferro (III). Se o fosfato foi encontrado (separação dos catíons em grupos, Seção V.8), proceda do seguinte modo: dissolva o precipitado produzido pela ação do NH_4Cl e um ligeiro excesso de solução de NH_3 num volume mínimo de HCl diluído. (O precipitado pode conter $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $MnO_2.xH_2O$, traços de CaF_2 e os fosfatos de Mg e dos metais dos grupos III.A, III.B e IV.) Teste cerca de 0,5 ml para Fe, adicionando $K_4[Fe(CN)_6]$ ou solução de NH_4SCN. Ao volume principal da solução fria, adicione solução diluída de NH_3, gota a gota, agitando até que um frasco precipitado permanente seja obtido ou que a solução se torne alcalina (teste com papel de tornassol). Então adicione 2-3 ml de ácido acético diluído (1:1) e 5 ml de solução 10M de acetato de amônio. Não considere qualquer precipitado que possa formar-se neste estágio. Se a

solução for vermelha ou vermelha acastanhada, suficiente quantidade de ferro (III) está presente (1) na solução para se combinar com todos os íons fosfato. Se a solução não for de cor vermelha, adicione uma solução "neutra" de $FeCl_3$ (2), gota a gota, agitando até que a solução adquira uma profunda coloração vermelha acastanhada (3). Dilua a solução a cerca de 150 ml com água quente, ferva suavemente por 1-2 minutos, filtre a quente (4) e lave o resíduo com um pouco de água fervendo.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter os fosfatos (e, possivelmente, os acetatos básicos) de Fe, Al e Cr e também $Fe(OH)_3$.
Grupo III.A presente.
Enxágüe o precipitado numa cápsula de porcelana por meio de 10 ml de água fria, adicione 1-1,5 g de peroxiborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$ (ou adicione 5 ml de solução de NaOH e 5 ml de solução de H_2O_2 a 3%) e ferva suavemente até que o desprendimento de O_2 cesse (2-3 minutos). Filtre e lave com um pouco de água quente.</td><td colspan="2">Ferva numa cápsula de evaporação até um volume de 20-25 ml. Adicione 0,5 g de NH_4Cl e então solução diluída de NH_3 em leve excesso. Filtre, se necessário.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>$FePO_4$
$Fe(OH)_3$.
Rejeite.</td><td>Pode conter $[Al(OH)_4]^-$ e CrO_4^{2-}.
Analise para Al e Cr como descrito na Tabela V.23 de separação de grupo (Seção V.14).</td><td>Analise para Al e Cr, se ainda não foram previamente testados.
Geralmente, nenhum precipitado será obtido aqui.</td><td>Analise para os grupos III.B, IV e Mg, conforme as explicações da Tabela V.12 (Seção V.8).</td></tr>
</table>

Notas da Tabela V.21. 1. Se a coloração marrom avermelhada não pode ser vista, devido à formação de um precipitado ou à presença de íons coloridos, filtre uma pequena porção da mistura e torne o filtrado alcalino com solução diluída de amônia. Se um precipitado de coloração clara for obtido, mais solução de cloreto de ferro (III) deverá ser adicionada à mistura principal, agitando até que um teste semelhante dê um precipitado marrom avermelhado, indicando que Fe^{3+} está presente em excesso.

2. A solução "neutra" de $FeCl_3$ é preparada pela adição de uma solução diluída de amônia, gota a gota, à solução de $FeCl_3$, normalmente encontrada na bancada, até que um ligeiro precipitado permanente se forme; este último é preparado por filtração. O reagente de bancada geralmente contém excesso de ácido clorídrico livre adicionado durante a sua preparação, para produzir uma solução límpida; o ácido livre conduz a uma precipitação incompleta.

3. Se a cor não pode ser vista em virtude da presença de um precipitado ou de íons coloridos, filtre uma pequena porção da mistura e teste o filtrado com solução diluída de amônia, como na nota 1. Deve-se evitar um grande excesso de solução de $FeCl_3$, uma vez que ela exerce ação solvente sobre o fosfato de ferro (III) e a precipitação deste será incompleta.

4. A adição de polpa de papel de filtro ou acelerador de filtração Whatman facilitará a filtração.

c) Remoção do fosfato pelo método do cloreto de estanho (IV). Chegou-se à conclusão que uma solução recém-preparada de cloreto de estanho (IV) remove facilmente os fosfatos da solução. É muito provável que o fosfato seja removido principalmente como o fosfato de estanho (IV) insolúvel, $Sn_3(PO_4)_4$; um ponto de vista alternativo é que um complexo de adsorção de ácido fosfórico e óxido de estanho (IV) hidratado é formado, mas pode ser que ambas as formações, do composto e do complexo, ocorram. Quando pequenas quantidades de fosfatos estão presentes, o precipitado é filtrado com dificuldade e o filtrado pode ficar turvo; em tais casos, é recomendada a adição de mais fosfato, como hidrogenofosfato de diamônio, $(NH_4)_2HPO_4$, à solução, antes da precipitação.

O procedimento experimental é apresentado na Tabela V.22.

Tabela V.22 Remoção do fosfato pelo método do cloreto de estanho (IV). Ferva o filtrado proveniente do grupo II para remover o sulfeto de hidrogênio, dilua para 50 ml, adicione 3 ml de solução 0,5M de $(NH_4)_2HPO_4$ (se necessário), seguida de solução diluída de NH_3 até que o precipitado, que se forma inicialmente, não se redissolva por agitação. (O *p*H deve ser de 3,5 a 4; o uso de papel indicador vermelho do congo ou azul de bromofenol é útil.) Adicione 1 ml de ácido clorídrico diluído, aqueça até a ebulição e introduza 2 ml do reagente $SnCl_4$ (preparado pela dissolução de 5 g do sal cristalino em 5 ml de água). Filtre 1-2 ml da suspensão e teste o filtrado para fosfato com molibdato de amônio e ácido nítrico. Sendo o teste positivo, adicione posteriormente 0,5 ml do reagente $SnCl_4$ à suspensão em ebulição; repita o processo, até que o teste do fosfato dê negativo. Coloque o acelerador de filtração Whatman e filtre a suspensão em ebulição, de preferência com a ajuda de sucção (Seção **II.3**, 10). Lave bem com água quente.

Resíduo	Filtrado	
Teste para Cr^{3+} e rejeite (1).	Trate com H_2S até que o SnS_2 seja removido; filtre.	
	Resíduo	**Filtrado**
	Rejeite.	Concentre, fervendo com HCl, analise para os grupos III.A, III.B, IV e V (veja Tabela V.12, Seção **V.8**).

Nota da Tabela V.22. 1. Se o $Sn_3(PO_4)_4$ precipitado é de cor verde, o Cr pode estar presente. Para testar, ferva uma pequena porção do precipitado com NaOH 2M, deixe esfriar, filtre, adicione um pouco de H_2O_2 a 3% e 1-2 ml de álcool amílico: uma coloração azul na camada de álcool amílico confirma a presença de Cr.

V.14 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III.A. No filtrado, obtido após a separação dos catíons do grupo II, a presença de fosfatos, silicatos, boratos, fluoretos e aníons de ácidos orgânicos deve ser testada. Se quaisquer desses estão presentes, eles devem ser removidos, de acordo com os métodos descritos na Seção **V.13**. A solução, a partir da qual os catíons do grupo III.A são separados, deve estar livre dos íons mencionados acima e também livre de sulfeto de hidrogênio (Tabela V.12, Seção **V.8**). A separação e identificação dos catíons do grupo III.A podem, então, ser feitas, de acordo com o procedimento apresentado na Tabela V.23.

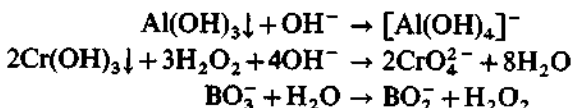
Tabela V.23 Separação dos catíons do grupo III.A. O precipitado, produzido pela adição de NH_4Cl e solução de NH_3 e ebulição, pode conter $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ e um pouco de $MnO_2.xH_2O$ (1). Lave com um pouco de solução de NH_4Cl a 1%. Transfira o precipitado com a ajuda de 5-10 ml de água para um pequeno recipiente de evaporação ou um pequeno béquer, adicione 1-1,5 g de peroxiborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$ (ou adicione 5 ml de solução de NaOH, seguida de 5 ml de solução de H_2O_2 a 3%). Ferva suavemente até que o desprendimento de O_2 cesse (2-3 minutos). Filtre.

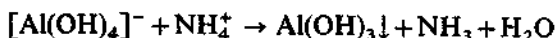
Resíduo	Filtrado
Pode conter $Fe(OH)_3$ e $MnO_2.xH_2O$. Lave com um pouco de água quente. Dissolva uma pequena porção do precipitado em 1 ml de HNO_3 1:1 com a ajuda (se necessário) de 3-4 gotas de solução de H_2O_2 à 3% ou 1 gota de solução saturada de H_2SO_3. Ferva (para decompor H_2O_2), esfrie completamente, adicione 0,05-0,1 g de bismutato de sódio, agite e deixe que o sólido se deposite. Solução violeta de MnO_4^-. Mn presente. Dissolva outra porção do precipitado em HCl diluído (filtre, se necessário). Ou adicione algumas gotas de solução de KSCN. Profunda coloração vermelha. Fe presente. Ou, então, adicione solução de $K_4[Fe(CN)_4]$. Precipitado azul. Fe presente. A solução ou substância original deve ser testada com $K_4[Fe(CN)_6]$ e com KSCN para determinar se é Fe^{2+} ou Fe^{3+} (5).	Pode conter CrO_4^{2-} (amarelo) e $[Al(OH)_4]^-$ (incolor). Se for incolor, Cr está ausente e não necessita ser considerado posteriormente. Se a solução for amarela, Cr é indicado. Divida o líquido em 3 porções: I) Acidifique com ácido acético e adicione solução de acetato de chumbo. Precipitado amarelo de $PbCrO_4$. Cr presente. II) Acidifique 2 ml com HNO_3 diluído, esfrie totalmente, adicione 1 ml de álcool amílico e 4 gotas de solução de H_2O_2 a 3%. Agite bem e deixe que as 2 camadas se separem. Camada superior azul (contendo pentóxido de cromo; ela não se conserva bem). Cr presente (3). III) Acidifique com HCl diluído (teste com papel de tornassol), alcalinize com solução diluída de NH_3. Aqueça até a ebulição. Filtre. Precipitado branco, gelatinoso, de $Al(OH)_3$. Al presente. Dissolva uma pequena porção do precipitado em 1 ml de HCl diluído a quente. Esfrie, adicione 1 ml de solução de acetato de amônio 10M e 0,5 ml do reagente "aluminon". Agite a solução e torne-a básica com solução de carbonato de amônio. Um precipitado vermelho confirma a presença de Al (4).

Notas e explicações da Tabela V.23. 1. O precipitado pode conter $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ e um pouco de $MnO_2.xH_2O$: Co, Ni, Zn e alguma quantidade de Mn permanecem em solução como íons amino complexos. O $MnO_2.xH_2O$ deve sua formação à oxidação de $Mn(OH)_2$ (que é mantido em solução pelo NH_4Cl e NH_3 aquosa) pelo ar, e também em parte ao tratamento feito principalmente com HNO_3 ou água de Br_2 para oxidar Fe^{2+} a Fe^{3+}: o Mn^{2+} é simultaneamente oxidado a Mn^{4+} e este último é precipitado como $MnO_2.xH_2O$ pelo reagente do grupo.

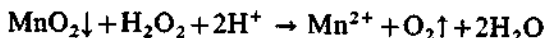
2. Quando o precipitado é fervido com NaOH e solução de H_2O_2 (ou com solução de $NaBO_3.4H_2O$), o $Al(OH)_3$ é convertido em tetrahidroxialuminato solúvel $[Al(OH)_4]^-$, e o $Cr(OH)_3$ é oxidado a CrO_4^{2-}, cromato amarelo solúvel. O $Fe(OH)_3$ e o $MnO_2.xH_2O$ permanecem não dissolvidos. O excesso

de H_2O_2 é decomposto por ebulição: assim se evita qualquer redução do cromato por acidificação:

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$
$$2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2O_2 + 4OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$
$$BO_3^- + H_2O \rightarrow BO_2^- + H_2O_2$$

3. Os ensaios para Cr na solução amarela incluem a precipitação do $PbCrO_4$ com ácido acético e solução de acetato de chumbo (Seção **IV.33**, reação 3) e a formação de pentóxido de cromo — melhor na presença de um pouco de álcool amílico (Seção **IV.33**, reação 4).
4. O alumínio é identificado por reprecipitação como $Al(OH)_3$, por ebulição na presença de NH_4Cl e pelo ensaio do "aluminon" (Seção **III.23**, reação 7):

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NH_3 + H_2O$$

5. O precipitado, $Fe(OH)_3$ + $MnO_2 . xH_2O$, remanescente após ebulição com NaOH + H_2O_2 ou com $NaBO_3 . 4H_2O$, é testado em porções para Fe e Mn. A extração com HCl diluído dissolve o $Fe(OH)_3$ como $FeCl_3$: a solução pode ser tratada com $K_4[Fe(CN)_6]$ ou com solução de KSCN (Seção **III.22**, reações 6 e 11) e a presença do Fe é estabelecida.

Outra porção do precipitado é dissolvida em HNO_3 diluído e algumas gotas de solução de H_2O_2:

$$MnO_2\downarrow + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2\uparrow + 2H_2O$$

e o Mn^{2+} é oxidado a MnO_4^- com bismutato de sódio, $NaBiO_3$ (Seção **III.28**, reação 7), ou com PbO_2 e HNO_3 (Seção **III.28**, reação 5). O HCl não deve ser usado para acidificação, uma vez que o Cl_2 gasoso é formado com MnO_2.

V.15 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III.B. Para a separação dos catíons do grupo III.B, dois métodos são descritos. O primeiro (*a*) é mais usado e é recomendado para iniciantes. O segundo (*b*) requer mais experiência, mas é igualmente eficiente. Este pode ser recomendado, especialmente, se o manganês estiver ausente; neste caso, é muito mais rápido que o método *a*.

a) Método do ácido clorídrico — peróxido de hidrogênio. A separação pode ser efetuada, seguindo-se o esquema descrito na Tabela V.24.

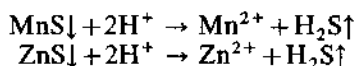
Tabela V.24 Separação dos catíons do grupo III.B pelo método do ácido clorídrico — peróxido de hidrogênio. O precipitado pode conter CoS, NiS, MnS e ZnS. Lave bem com solução de NH_4Cl, à qual 1% por volume de $(NH_4)_2S$ foi adicionado; rejeite as águas da lavagem. Transfira o precipitado para um béquer pequeno. Adicione 5 ml de água e 5 ml de HCl 2M, agite bem, deixe repousar por 2-3 minutos e filtre (1).

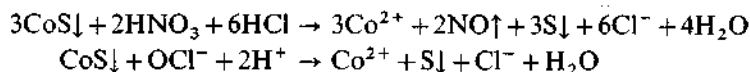
Resíduo	Filtrado
Se for preto, pode conter CoS e NiS. Teste o resíduo com a pérola de bórax. Se for azul, Co é indicado.	Pode conter Mn^{2+} e Zn^{2+} e, possivelmente, traços de Co^{2+} e Ni^{2+}. Ferva até que o H_2S tenha sido removido (teste com papel de ace-

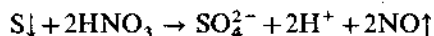
Tabela V.24 Separação dos cations do grupo III.B pelo método do ácido clorídrico – peróxido de hidrogênio (continuação)

<table>
<tr><td rowspan="3">Dissolva o precipitado em uma mistura de 1,5 ml de solução 1M de NaOCl e 0,5 ml de HCl diluído. Adicione 1M de HCl diluído e ferva até que todo o Cl_2 seja expelido. Esfrie e dilua para cerca de 4 ml.
Divida a solução em duas partes iguais (2).
I) Adicione 1 ml de álcool amílico, 2 g de NH_4SCN sólido e agite bem. A camada de álcool amílico torna-se azul.
Co presente.
II) Adicione 2 ml de solução de NH_4Cl, alcalinize com solução de NH_3 e, então, adicione excesso do reagente dimetilglioxima.
Precipitado vermelho.
Ni presente.</td><td colspan="2">tato de chumbo), esfrie, adicione excesso de solução de NaOH, seguida de 1 ml de solução de H_2O_2 a 3%. Ferva por 3 minutos e filtre (3).</td></tr>
<tr><td>Resíduo</td><td>Filtrado</td></tr>
<tr><td>Principalmente $MnO_2.xH_2O$ e talvez traços de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_3$ (4). Dissolva o precipitado em 5 ml de HNO_3 1:1, com a adição de algumas gotas de solução de H_2O_2 a 3%, se necessário (5). Ferva para decompor o excesso de H_2O_2 e esfrie. Adicione 0,05 g de Na BiO_3, agite e deixe repousar. Solução púrpura de MnO_4^-.
Mn presente.</td><td>Pode conter $[Zn(OH)_4]^{2-}$.
Divida em 2 partes:
I) Acidifique com ácido acético e passe H_2S. ZnS branco.
Zn presente.
II) Acidifique com H_2SO_4 diluído, adicione 0,5 ml de solução 0,1M de acetato de cobalto e 0,5 ml do reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio; agite.
Precipitado azul-pálido. Zn presente.</td></tr>
</table>

Notas e explicações da Tabela V.24. 1. O MnS e o ZnS dissolvem-se facilmente a frio em HCl muito diluído (~M), enquanto o NiS e o CoS só se dissolvem ligeiramente durante o curto período (2-3 minutos) em que os sulfetos estão em contato com o ácido:

$$MnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2S\uparrow$$
$$ZnS\downarrow + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2S\uparrow$$

A presença de pequenas quantidades de Ni^{2+} e Co^{2+} no filtrado (contendo íons Mn^{2+} e Zn^{2+}) não causa sérias interferências nos ensaios subseqüentes.
2. A detecção de Co e Ni numa mistura de CoS e NiS é feita em porções separadas da solução preparada pela dissolução de sulfetos em água-régia ou numa mistura de solução de NaOCl e HCl diluído:

$$3CoS\downarrow + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3Co^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 6Cl^- + 4H_2O$$
$$CoS\downarrow + OCl^- + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + S\downarrow + Cl^- + H_2O$$

O enxofre, que se precipita, dissolve-se em aquecimento prolongado com água-régia, sendo o ácido nítrico ativo neste caso:

$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow$$

Os ensaios são altamente sensíveis; quantidades moderadas dos outros elementos não interferem, e a separação é, portanto, desnecessária.

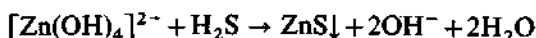
O ensaio de NH_4SCN para Co é baseado na formação do íon azul tetratiocianatocobaltato (II), $[Cu(SCN)_4]^{2-}$, que, colocado junto a H^+ ou NH^+, se dissolve em álcool amílico. O composto extraído é estável. A interferência do ferro (devido ao $Fe(SCN)_3$, vermelho) deve ser eliminada pela adição de um fluoreto solúvel, quando o complexo e altamente estável íon hexafluorferrato (III), $[FeF_6]^{3-}$, é formado (Seção **III.26**, reação 6).

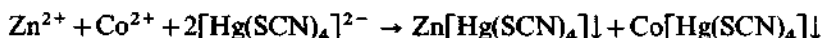
O ensaio de dimetilglioxima para Ni (Seção **III.27**, reação 8) é aplicável na presença de Co, desde que o excesso de reagente seja adicionado.

3. A solução contendo Mn^{2+} e Zn^{2+} e possivelmente traços de Co^{2+} e Ni^{2+} é fervida para remover H_2S e, então, aquecida com um pouco de solução de H_2O_2, para oxidar Co^{2+} a Co^{3+} e Mn^{2+} a Mn^{4+}. O $Co(OH)_2$ é ligeiramente solúvel, mas o $Co(OH)_3$ é insolúvel em excesso de solução de NaOH. Por adição de excesso de solução de NaOH, o $Zn(OH)_2$ precipitado inicialmente se dissolverá para formar $[Zn(OH)_4]^{2-}$, enquanto o $MnO_2.xH_2O$ e traços de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_3$ serão precipitados.

O Mn é facilmente identificado no precipitado, dissolvendo-o em HNO_3 diluído e um pouco de H_2O_2, e aplicando o ensaio de bismutato de sódio.

O Zn pode ser identificado como ZnS branco, passando H_2S no extrato de NaOH como tal ou acidificado com ácido acético:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2OH^- + 2H_2O$$

Um ensaio característico para Zn é a reação com tetratiocianatomercurato (II) de amônio e nitrato de cobalto. Forma-se um precipitado azul-pálido, que é a mistura dos tetratiocianatomercuratos (II) de zinco e cobalto:

$$Zn^{2+} + Co^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow + Co[Hg(SCN)_4]\downarrow$$

Se os íons Zn estão presentes *sozinhos*, um precipitado branco é formado. Na presença de traços de íons cobre (II), um precipitado azul-violeta se forma.

4. O Mn pode ser separado, se desejado, do Co ou Ni por reprecipitação como MnO_2 em solução amoniacal. À solução de ácido nítrico, adicione 5 ml de solução de NH_4Cl e cerca de 5 ml em excesso de NH_3 aquosa diluída. Então adicione 1 g de $K_2S_2O_8$ sólido, ferva por 30 segundos, filtre e lave. O Co e o Ni permanecem em solução como $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. O MnO_2 pode ser separado por filtração, dissolvido em $HNO_3 + H_2O_2$ e identificado. Esta separação não é essencial.

5. Quaisquer quantidades de $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_3$ presentes se dissolverão em $HNO_3 + H_2O_2$, para formar os íons Ni^{2+} e Co^{2+}, respectivamente. Eles se dissolvem menos facilmente que o MnO_2, de modo que, se houver qualquer dificuldade em efetuar a dissolução completa do precipitado, o sólido não dissolvido pode ser jogado fora, e a solução límpida usada para o ensaio de Mn.

b) Método do ácido clorídrico — clorato de potássio — peróxido de hidrogênio. Este método é, de muitas maneiras, uma modificação do método anterior e produz resultados rápidos, quando utilizado por pessoas com experiência. O esquema de separação é descrito na Tabela V.25.

Tabela V.25 Separação dos cations do grupo III.B pelo método do ácido clorídrico — clorato de potássio — peróxido de hidrogênio. O precipitado pode conter CoS, NiS, MnS e ZnS. Lave bem com solução de NH_4Cl a 1%, à qual tenha sido adicionado 1% por volume de solução amarela de polissulfeto de amônio; rejeite as águas da lavagem. Transfira o precipitado para uma cápsula de porcelana, adicione 5 ml de água e 5 ml de HCl concentrado e agite por 2-3 minutos. Se um resíduo preto for obtido, indica a presença de NiS e CoS: se ocorrer a dissolução completa, só

pequenas quantidades de Ni e Co deverão estar presentes. Evapore a mistura até atingir o volume de 2-3 ml na CAPELA, adicione 4 ml de HNO_3 concentrado (1) e concentre a 2-3 ml. Se a solução não é límpida, dilua com 8-10 ml de água, separe por filtração o enxofre e coloque o filtrado de volta na cápsula de porcelana na capela. Ferva até reduzir a 1-2 ml, tomando grande cuidado para não evaporar à secura. Adicione 5 ml de HNO_3 concentrado e evapore outra vez até reduzir a 1-2 ml (2).

Remova cerca de 0,2 ml da solução, com ajuda de um conta-gotas, para um pequeno tubo de ensaio, adicione 5 ml de HNO_3 diluído e depois 0,1 g de bismutato de sódio: agite e deixe repousar. Uma coloração púrpura, devida ao MnO_4^-, indica a presença de Mn. Se Mn está presente, trate o restante da solução na cápsula de porcelana, de acordo com o procedimento começando em *A*; se Mn está ausente, siga a análise a partir de *B*.

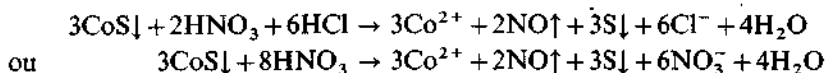
A) Adicione 10-15 ml de HNO_3 concentrado e aqueça até começar a ebulição, na capela. Por meio de uma espátula (de preferência, de vidro), adicione $KClO_3$ pulverizado em porções de 0,1 g [GRANDE CUIDADO: PERIGO DE EXPLOSÃO (3)]: depois de cada adição, ferva suavemente até que os vapores, de cor amarela esverdeada, de dióxido de cloro sejam expelidos. Continue a adição de porções de 0,1 g, fervendo suavemente após cada adição, até que 1,5 g tenham sido adicionados. Um precipitado marrom ou preto de MnO_2 hidratado será formado. Dilua com 3 ml de água. Filtre o precipitado num pequeno funil ou cadinho de vidro sinterizado e lave-o com 2-3 ml de água.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">$MnO_2 . xH_2O$</td><td colspan="2">Evapore numa cápsula de porcelana (CAPELA), até reduzir a 2-3 ml. Deixe esfriar.
B) Dilua com 5 ml de água. Adicione excesso de solução de NaOH e 1 ml de solução de H_2O_2 a 3% (4). Ferva por 3 minutos e filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Pode conter $Ni(OH)_2$ e $Co(OH)_2$.
Dissolva o precipitado em HCl diluído e teste para Co e Ni, conforme a Tabela V.24.</td><td>Pode conter $[Zn(OH)_4]^{2-}$.
Teste para Zn, conforme a Tabela V.24.</td></tr>
</table>

Notas e explicações da Tabela V.25. 1. O precipitado é primeiro tratado só com HCl, em parte para indicar a presença de Ni e Co em quantidade, mas também porque grandes quantidades de enxofre e sulfatos livres se formariam, se um agente oxidante fosse usado com o HCl neste estágio.
2. Fervendo os sulfetos não dissolvidos com HCl na presença de HNO_3 concentrado, ou só com HNO_3, resulta na dissolução dos sulfetos e na separação do enxofre:

$$3CoS\downarrow + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3Co^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 6Cl^- + 4H_2O$$

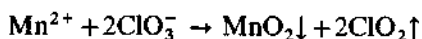
ou

$$3CoS\downarrow + 8HNO_3 \rightarrow 3Co^{2+} + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 6NO_3^- + 4H_2O$$

Se a ação de HNO_3 concentrado continua, o S gradualmente passa para a solução como SO_4^{2-}:

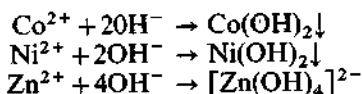
$$S\downarrow + 2HNO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2NO\uparrow$$

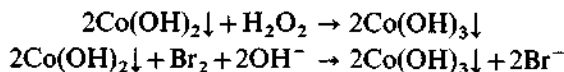
A evaporação repetida com HNO_3 concentrado remove completamente o íon cloreto, que interfere na subseqüente precipitação de MnO_2.

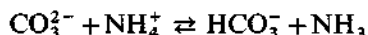
3. O Mn é precipitado num meio livre de cloreto, na presença de HNO_3 concentrado com $KClO_3$:

$$Mn^{2+} + 2ClO_3^- \rightarrow MnO_2\downarrow + 2ClO_2\uparrow$$

A ação de $KClO_3$ em HNO_3 concentrado é rápida e vigorosa, e um dos produtos da decomposição é o gás explosivo, amarelo esverdeado, ClO_2. Se o clorato é adicionado em pequenas quantidades, conforme o indicado, e a solução é fervida suavemente, entre cada adição, para impedir a acumulação de ClO_2, o procedimento é razoavelmente seguro e a única evidência de explosão será um fraco estalo do gás. Em nenhuma circunstância, pode-se adicionar de uma só vez mais de 0,1 g de $KClO_3$.

4. Na separação subseqüente de Co, Ni e Zn, a adição de excesso de solução de NaOH produzirá um precipitado de $Co(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, e uma solução de tetrahidroxizincato:

$$Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow$$
$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$
$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$Co(OH)_2$ é ligeiramente solúvel em soluções alcalinas de hidróxidos. Com a adição de H_2O_2 (ou água de Br_2), é oxidado a $Co(OH)_3$, que é precipitado quantitativamente:

$$2Co(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow$$
$$2Co(OH)_2\downarrow + Br_2 + 2OH^- \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + 2Br^-$$

V.16 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO IV. Os catíons do grupo IV não podem ser precipitados diretamente do filtrado obtido após a precipitação do grupo III.B, porque contém uma concentração muito alta de sais de amônio. Tornou-se necessário manter essa concentração, quando os catíons do grupo III.A foram precipitados, para evitar a precipitação de hidróxido de magnésio com esse grupo (Seção **I.27** e Seção **III.35**, reação 1). Essa alta concentração de íons amônio, contudo, evita a precipitação quantitativa dos carbonatos alcalino-terrosos, pois eles diminuem a concentração dos íons carbonato na solução, através do equilíbrio:

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ \rightleftarrows HCO_3^- + NH_3$$

(Seção **III.31**, reação 2).

Alguns autores recomendam a remoção dos sais de amônio simplesmente por sublimação. Isso pode ser feito, em primeiro lugar, pela evaporação do filtrado acidificado em banho-maria e, depois, pelo aquecimento do resíduo seco a uma temperatura mais alta, até que as fumaças brancas dos sais de amônio não mais se desprendam. É muito mais fácil, contudo, remover os sais de amônio com ácido nítrico concentrado, conforme a Tabela V.12, quando uma decomposição química ocorre:

$$NH_4^+ + HNO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + 2H_2O + H^+$$

Essa reação ocorre a uma temperatura muito mais baixa do que é necessária para a volatilização dos sais de amônio.

Uma pequena quantidade de íons amônio deve, contudo, estar presente para evitar a precipitação do magnésio outra vez. Assim, uma pequena quantidade de cloreto de amônio é adicionada após a remoção dos sais de amônio.

Essas operações são apresentadas na Tabela V.12, descrevendo o esquema geral da separação dos catíons em grupos.

Observa-se que a precipitação com carbonato de amônio ocorre em solução quente, devido ao fato de que os carbonatos são assim obtidos numa forma mais granular e, portanto, mais facilmente filtrados e lavados. A solução não deve ser fervida, uma vez que isso decompõe o reagente e pode provocar alguma redissolução dos carbonatos:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Precipitando o $SrCO_3$ e/ou $CaCO_3$ na separação subseqüente, provavelmente, será melhor usar um pouco de Na_2CO_3 do que $(NH_4)_2CO_3$.

Uma vez que os carbonatos estejam precipitados e filtrados, os três catíons podem ser separados e identificados. Para isso, dois métodos são utilizados. O método do sulfato pode ser empregado em todos os casos, enquanto o método do nitrato é baseado num fenômeno pouco comum, chamado efeito de "salga" do nitrato de estrôncio com ácido nítrico.

a) Método do sulfato. A separação e a identificação dos catíons do grupo IV podem ser efetuadas de acordo com o esquema apresentado na Tabela V.26.

Tabela V.26 Separação dos catíons do grupo IV pelo método do sulfato. O precipitado pode conter $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $CaCO_3$. Lave com um pouco de água quente e rejeite as águas da lavagem. Dissolva o precipitado em 5 ml de ácido acético 2M, derramando o ácido, várias vezes, no papel de filtro. Teste 1 ml para bário, adicionando solução de K_2CrO_4, gota a gota, à solução quase em ebulição. Um precipitado amarelo indica Ba.

Ba presente. Aqueça o restante da solução quase até a ebulição e adicione um leve excesso de solução de K_2CrO_4 (isto é, até que a solução adquira uma coloração amarela e a precipitação esteja completa). Filtre e lave o precipitado (*C*) com um pouco de água quente. Torne o filtrado quente e as águas da lavagem básicas com solução de NH_3 e adicione excesso de solução de $(NH_4)_2CO_3$, ou melhor, um pouco de Na_3CO_2 sólido. Um precipitado branco indica a presença de $SrCO_3$ e/ou $CaCO_3$. Lave o precipitado com água quente e dissolva com 4 ml de ácido acético 2M quente: ferva para remover o excesso de CO_3 (solução *A*).

Ba ausente. Rejeite a porção usada no ensaio para bário e empregue o restante da solução *B*, após ferver por 1 minuto para expelir CO_2, para os ensaios de estrôncio e cálcio (1).

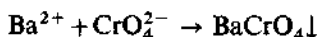
Resíduo (C)	Solução *A* ou solução *B*
Amarelo, $BaCrO_4$. Lave bem com água quente. Dissolva o precipitado em um pouco de HCl concentrado, evapore quase até a secura e efetue o ensaio da chama. Chama verde ou verde amarelada. Ba presente. (Use espectroscópio, se disponível.)	O volume deve ser cerca de 4 ml. Ou: a 2 ml da solução fria, adicione 2 ml de solução saturada de $(NH_4)_2SO_4$, 0,2 g de tiossulfato de sódio, aqueça num béquer com água fervendo por 5 minutos e deixe repousar por 1-2 minutos. Filtre (2). Ou: a 2 ml da solução, adicione 2 ml de trietanolamina, 2 ml de solução saturada de $(NH_4)_2SO_4$, aqueça em banho-maria, agitando continuamente por 5 minutos, e deixe repousar por 1-2 minutos. Dilua com um volume igual de água e filtre (3).

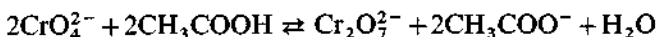
Resíduo	Filtrado
Principalmente $SrSO_4$. Lave com um pouco de água. Transfira o precipitado e o papel de filtro para um pequeno cadinho, aqueça até	Pode conter complexo de Ca. Se Sr está ausente, use 2 ml da solução *A* ou *B*. Adicione um pouco de solução de $(NH_4)_2C_2O_4$, 2 ml de CH_3

Tabela V.26 Separação dos catíons do grupo IV pelo método do sulfato (continuação)

	que o precipitado tenha se carbonizado (ou queime o papel de filtro e o precipitado, mantido em um fio de Pt, sobre um cadinho). Umedeça a cinza com algumas gotas de HCl concentrado e efetue o ensaio da chama (4). Chama carmesim. Sr presente. (Use espectroscópio, se disponível.)	COOH 2M e aqueça em banho-maria. Precipitado branco de CaC_2O_4. Ca presente (5). Confirme pelo ensaio da chama no precipitado. Chama vermelho-tijolo. (Use espectroscópio, se disponível.)

Notas e explicações da Tabela V.26. 1. O $BaCrO_4$ ($K_s = 1{,}6 \times 10^{-10}$) é quase insolúvel em ácido acético diluído, enquanto $SrCrO_4$ ($K_s = 3{,}6 \times 10^{-5}$) e $CaCrO_4$ ($K_s = 2{,}3 \times 10^{-2}$) são solúveis e, portanto, não precipitados em um meio de ácido acético diluído:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$$

A função do ácido é converter alguns dos íons CrO_4^{2-} em íons $Cr_2O_7^{2-}$, diminuindo assim a concentração do íon CrO_4^{2-}, de modo que os produtos de solubilidade do $SrCrO_4$ e $CaCrO_4$ não sejam alcançados e, em conseqüência, eles permanecem em solução:

$$2CrO_4^{2-} + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3COO^- + H_2O$$

Perceber-se-á que na presença de uma grande concentração do íon H^+ (diferentemente da concentração limitada, devido ao ácido acético ser fraco), o CrO_4^{2-} pode ser tal que o produto de solubilidade do $BaCrO_4$ não é alcançado, e sob tais condições o $BaCrO_4$ não será precipitado. Isso se explica pela solubilidade deste sal em ácidos minerais diluídos.

2. Adicionando solução de $(NH_4)_2SO_4$ e aquecendo, o $SrSO_4$ é amplamente precipitado quando em repouso. A adição de $Na_2S_2O_3$ aumenta a solubilidade do $CaSO_4$ e, assim, reduz a quantidade da coprecipitação com $SrSO_4$. A formação de um sal complexo solúvel, tal como o $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, foi mencionada em caso de não haver precipitação em quantidades apreciáveis de $CaSO_4$ com solução de $(NH_4)_2SO_4$.

3. No procedimento alternativo, usando trietanolamina, $N(C_2H_4OH)_3$, e solução saturada de $(NH_4)_2SO_4$, é provável que o íon complexo hexatrietanolaminocalciomato (II), $[Ca\{N(C_6H_4OH)_3\}_6]^{2+}$, seja formado, e, em conseqüência, muito pouco $CaSO_4$ é precipitado; contudo, a concentração de íons Ca^{2+}, devida à dissociação do íon complexo, é tal que o produto de solubilidade do CaC_2O_4 ($2{,}6 \times 10^{-9}$) é excedido por adição de solução de $(NH_4)_2C_2O_4$.

4. O $SrSO_4$ não produz facilmente uma coloração da chama; ele é, portanto, parcialmente reduzido a SrS pelo carbono do papel de filtro. O tratamento do resíduo contendo SrS com HCl dá o $SrCl_2$, relativamente volátil.

5. O cálcio é facilmente identificado pela precipitação como CaC_2O_4, pelo ensaio da chama (melhor observado através de espectroscópio). Também pode ser convertido em $CaSO_4 . 2H_2O$, e os cristais característicos observados num microscópio, com ampliação de cerca de 100 diâmetros.

Segue-se um ensaio alternativo para Ca. Coloque 1-2 gotas do filtrado numa lâmina de vidro, adicione 1-2 gotas de H_2SO_4 diluído e concentre,

colocando a lâmina num pequeno cadinho e aquecendo até que a cristalização comece a ocorrer. Examine os cristais num microscópio (ampliação: cerca de 100 vezes). Feixes de agulhas ou prismas alongados indicam a presença de cálcio.

b) Método do nitrato. A separação e a identificação dos catíons do grupo IV podem ser efetuadas de acordo com o esquema mostrado na Tabela V.27.

Tabela V.27 Separação dos catíons do grupo IV pelo método do nitrato. O precipitado pode conter $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $CaCO_3$. Lave com um pouco de água quente e rejeite as águas da lavagem. Dissolva o precipitado em 5 ml de ácido acético quente 2M, derramando o ácido, várias vezes, no papel de filtro. Teste 1 ml para bário, adicionando solução de K_2CrO_4, gota a gota, à solução quase em ebulição. Um precipitado amarelo indica a presença de Ba.

Ba presente. Aqueça o restante da solução quase até a ebulição e adicione um ligeiro excesso de solução de K_2CrO_4 (isto é, até que a precipitação esteja completa e a solução adquira uma coloração amarela). Filtre e lave o precipitado (*C*) com um pouco de água quente. Combine o filtrado e as águas da lavagem (solução *A*) (1).

Ba ausente. Rejeite a porção usada no ensaio para Ba e empregue o restante da solução (*B*), após ferver por 1 minuto para expelir CO_2 e testar estrôncio e bário.

<table>
<tr><th>Resíduo (C)</th><th colspan="2">Solução A ou solução B</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Amarelo: $BaCrO_4$.
Lave bem com água quente. Dissolva o precipitado em um pouco de HCl concentrado, evapore quase até a secura e efetue o ensaio da chama. Chama verde (ou verde amarelada).
Ba presente.
(Use espectroscópio, se disponível.)</td><td colspan="2">Torne alcalina com solução de NH_3 e adicione um ligeiro excesso de solução de $(NH_4)_2CO_3$, ou melhor, um pouco de Na_2CO_3 sólido. Coloque o tubo de ensaio em um banho-maria em ebulição por 5 minutos. Um precipitado branco indica a presença de $SrCO_3$ e/ou $CaCO_3$. Filtre e lave os carbonatos precipitados com água quente, até que as águas da lavagem se tornem incolores; rejeite-as. Retire todo o líquido do precipitado. Transfira o precipitado para um pequeno béquer, adicione cuidadosamente 15-20 ml de HNO_3 a 83%, agite por 3-4 minutos com um bastão de vidro e filtre num cadinho de vidro sinterizado (2).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Branco: $Sr(NO_3)_2$.
Sr presente.
Confirme pela chama carmesim.
(Use espectroscópio, se disponível.)</td><td>Pode conter Ca^{2+}. Transfira a maior parte do líquido para uma cápsula de porcelana e evapore quase à secura (CAPELA). Dissolva o resíduo em 2 ml de água (solução D), torne alcalina com solução de NH_3 e depois ácida com ácido acético diluído, adicione excesso de solução de $(NH_4)_2(COO)_2$ e aqueça em banho-maria.
Precipitado branco de $Ca(COO)_2$.
Ca presente.
Separe por filtração o precipitado e faça o ensaio da chama. Chama vermelho-tijolo.
(Use espectroscópio, se disponível.)
Alternativamente, coloque 1-2 gotas da solução D em uma lâmina de vidro e adicione 1-2 gotas de H_2SO_4 diluído. Concentre, colocando a lâmina em um pequeno cadinho, e aqueça até que se inicie a cristalização. Examine os cristais em um microscópio (ampliação: cerca de 100 vezes).
Feixes de agulhas ou prismas alongados.
Ca presente (3).</td></tr>
</table>

Notas e explicações da Tabela V.27. 1. O bário é separado como $BaCrO_4$ na Tabela V.26, e o estrôncio e o cálcio são precipitados como carbonatos pela solução de $(NH_4)_2CO_3$ na presença de um pouco de amônia aquosa. É melhor empregar Na_2CO_3, para precipitar os carbonatos; a influência dos sais de amônio com sua tendência de reduzir a concentração do íon carbonato é, assim, eliminada.
2. A mistura de $SrCO_3$ e $CaCO_3$ é tratada cuidadosamente com HNO_3 a 83%; os carbonatos são assim convertidos em nitratos. O $Sr(NO_3)_2$ é insolúvel no meio, enquanto o $Ca(NO_3)_2$ se dissolve. O $Sr(NO_3)_2$ é recolhido por filtração através de um cadinho ou funil de vidro sinterizado: a presença de Sr é confirmada pelo ensaio da chama, de preferência com a ajuda de um espectroscópio manual.
3. Por evaporação do filtrado para remover HNO_3, obtém-se $Ca(NO_3)_2$. Este é dissolvido em água, tornado amoniacal e depois levemente ácido com ácido acético diluído, e adiciona-se solução de $(NH_4)_2C_2O_4$, sendo então o CaC_2O_4 precipitado; o ensaio da chama pode ser aplicado ao CaC_2O_4. Alternativamente, o cálcio pode ser convertido no sulfato $CaSO_4.2H_2O$, sendo este identificado no microscópio.

Tabela V.28 Identificação dos cations do grupo V. Trate o resíduo seco proveniente do grupo IV com 4 ml de água, agite, aqueça por 1 minuto e filtre (1).

Se o resíduo se dissolve completamente (ou quase completamente) em água, dilua a solução resultante (após filtração, se necessário) a cerca de 6 ml e divida em 3 partes aproximadamente iguais: I) use a porção maior para o ensaio para Mg com a solução preparada de "oxina"; confirme a presença de Mg, aplicando o ensaio de "magneson" a 3-4 gotas da solução; II) e III) teste para Na e K, respectivamente, como descrito abaixo.

Resíduo	Filtrado
Dissolva em algumas gotas de HCl diluído e adicione 2-3 ml de água. Divida a solução em duas partes desiguais. I) Porção maior: trate 1 ml de solução de oxina a 2% em ácido acético 2M com 5 ml de solução de amônia 2M e, se necessário, aqueça para dissolver qualquer quantidade de oxina precipitada. Adicione um pouco de solução de NH_4Cl à solução de teste e reagente oxina amoniacal; aqueça ao ponto de ebulição por 1-2 minutos (o odor de NH_3 deverá ser discernível). Precipitado amarelo-pálido de "oxinato" de Mg. Mg presente (2). II) Porção menor: a 3-4 gotas, adicione 2 gotas do reagente "magneson" e alcalinize com várias gotas de solução de NaOH. Um precipitado azul confirma a presença de Mg.	Divida em duas partes: *a*) Adicione um pouco do reagente acetato de uranilo e magnésio, agite e deixe em repouso por alguns minutos. Precipitado amarelo cristalino. Na presente (3). Confirme pelo ensaio da chama: chama amarela persistente. *b*) Adicione um pouco de solução de hexanitritocobaltato (III) de sódio (ou cerca de 4 mg do sólido) e algumas gotas de ácido acético diluído. Agite e, se necessário, deixe em repouso por 1-2 minutos. Precipitado amarelo de $K_3[Co(NO_2)_6]$. K presente (4). Confirme pelo ensaio da chama e observe através de duas espessuras de vidro de cobalto: coloração vermelha (geralmente temporária).

Exames para amônio. Estes já foram realizados com a substância original nos ensaios preliminares (Seção V.2, reação 6) (5).

V.17 IDENTIFICAÇÃO DOS CATIONS DO GRUPO V. Os catíons do grupo V (Mg^{2+}, Na^+, K^+ e NH_4^+) podem ser identificados unitariamente sem uma separação preliminar. No esquema descrito na Tabela V.28, uma separação parcial do Mg é seguida de ensaios para K e Na.

Notas e explicações da Tabela V.28. 1. O filtrado proveniente do grupo IV pode conter Mg, Na, K e sais de amônio. É evaporado à secura e aquecido até que os sais de amônio tenham sido volatilizados; um resíduo é indicativo da presença de um ou mais desses metais. O resíduo seco é extraído com água para separar os sais solúveis de Na e K e depois é filtrado. O resíduo é testado para Mg e o filtrado analisado para Na e K.
2. O resíduo é dissolvido em HCl diluído e a porção maior da solução resultante é testada para Mg com o reagente oxina (Seção **III.35**, reação 7): a porção menor é submetida ao ensaio de "magneson" (Seção **III.35**, reação 8), quando um precipitado azul deverá ser obtido.

A precipitação do Mg como $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ pela adição de um pouco de NH_4Cl e excesso de Na_2HPO_4 à solução amoniacal (Seção **III.35**, reação 5) é, às vezes, mais lenta; traços dos metais do grupo IV tendem a interferir. Os ensaios com os reagentes oxina e "magneson" são preferidos.

Se for efetuar o ensaio menos satisfatório de Na_2HPO_4, para comparação com o ensaio de oxina para o Mg, trate a solução ácida com um pouco de NH_4Cl e com solução diluída de NH_3 até se tornar básica e adicione solução de Na_2HPO_4. Agite vigorosamente. Um precipitado branco, cristalino, de $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ indica a presença de Mg. Às vezes, esse precipitado se separa lentamente.
3. A precipitação mais satisfatória para os íons sódio é aquela obtida com acetato de uranilo e magnésio ou acetato de zinco (Seção **III.37**, reações 1 e 3). O ensaio da chama, na qual se produz uma intensa e persistente coloração amarela, é característico. Traços de sódio, provenientes dos reagentes, podem ser introduzidos durante a análise; por isso, é importante buscar uma coloração amarela, forte e persistente; se for amarelo-fraca, ignore.
4. A precipitação do hexanitritocobaltato (III) de potássio, amarelo, com $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (Seção **III.36**, reação 1) e o ensaio da chama (melhor observada no espectroscópio) são característicos.

É aconselhável testar o vidro de cobalto com um sal de potássio, para certificar-se que o vidro é satisfatório; algumas amostras do vidro de cobalto absorvem o vermelho das linhas do potássio. É recomendado que se use um espectroscópio manual, se disponível.
5. O amônio foi testado no ensaio preliminar 6 (Seção **V.2**). Aquecendo a substância original com solução de NaOH, desprenderá NH_3, proveniente dos sais de amônio. O gás NH_3 pode ser identificado por seu odor, por sua ação sobre o papel de tornassol vermelho ou sobre o papel de filtro umedecido com solução de nitrato de mercúrio (I), ou pelo ensaio do ácido tânico – nitrato de prata (Seção **III.38**, reação 7). A inserção de um tampão frouxo de algodão na parte superior do tubo eliminará o perigo dos respingos de NaOH afetar o papel reagente.

V.18 ENSAIOS PRELIMINARES E SEPARAÇÃO PARA CERTOS ANÍONS. Depois da separação sistemática e detecção dos catíons, deve-se iniciar a busca de aníons. Neste estágio, já são disponíveis consideráveis informações sobre a presença ou ausência de certos aníons. Não só os ensaios

preliminares por via seca ou úmida forneceram essas informações, mas durante as separações dos catíons vários fatos se tornaram disponíveis; assim, as presenças de fosfato, borato, fluoreto, tartarato e oxalato foram detectadas antes da precipitação dos catíons do grupo III. De modo semelhante, as presenças de cromato (ou dicromato), permanganato e arseniato foram estabelecidas em vários estágios dessas separações. Quando a análise sistemática para aníons é realizada, tais achados deveriam ser considerados.

Antes de descrever esses ensaios preliminares, um sumário das solubilidades dos sais dos aníons mais comuns em água pode ser considerado útil nas deduções subseqüentes.

Nitratos, cloratos, acetatos, manganatos e **permanganatos** são todos solúveis; são exceções alguns nitratos básicos (Bi e Sb) e acetatos básicos (Fe); acetatos de prata e mercúrio (I) são escassamente solúveis.

Nitritos são todos insolúveis; o de prata é escassamente solúvel.

Cloretos são geralmente solúveis; exceções são AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl, CuCl, SbOCl, BiOCl, que são insolúveis; $PbCl_2$ é escassamente solúvel.

Brometos têm solubilidades semelhantes às dos cloretos.

Iodetos são geralmente solúveis; exceções são AgI, Hg_2I_2, HgI_2, CuI, BiOI, SbOI, que são insolúveis; PbI_2, BiI_3 e SnI_2 são ligeiramente solúveis.

Carbonatos são geralmente insolúveis; os de Na, K e NH_4 são solúveis. Os **hidrogenocarbonatos** dos metais alcalinos e de Ca, Sr, Ba, Mg, Fe e Mn são também solúveis.

Sulfetos são geralmente insolúveis; os de Ba, Sr e Ca são ligeiramente solúveis; os de Na, K e NH_4 são facilmente solúveis.

Sulfitos são geralmente insolúveis; exceções são os metais alcalinos e dissulfitos do grupo alcalino-terroso.

Sulfatos são geralmente solúveis; os de Pb, Hg (I), Sr e Ba são insolúveis; os de Ag, Hg (II), Ca e alguns sulfatos básicos (Bi e Hg) são ligeiramente solúveis.

Fosfatos, arseniatos e arsenitos são geralmente insolúveis; os de Na, K e NH_4 são solúveis.

Fluoretos são geralmente insolúveis; os de Na, K, NH_4, Ag e Hg (I) são solúveis.

Boratos, com exceção dos de metais alcalinos, são insolúveis.

Silicatos possuem solubilidades semelhantes às dos boratos.

Cromatos são geralmente insolúveis ou escassamente solúveis; exceções são os dos metais alcalinos e de Ca, Sr, Mg, Mn, Zn, Fe e Cu.

Tiocianatos de Hg (II), Cu (II), Fe, Ca, Sr, Ba, Mg, Na, K e NH_4 são insolúveis.

Tiossulfatos são geralmente solúveis; os sais de Ag e Ba são escassamente solúveis.

Oxalatos, formiatos, tartaratos e **citratos** são geralmente insolúveis; os de Na, K e NH_4 são solúveis.

Para a análise dos aníons, é necessário obter uma solução contendo todos (ou a maioria) os aníons livres, tanto quanto possível, dos metais pesados. A solução é preparada, fervendo a substância com solução concentrada de carbonato de sódio; a decomposição dupla ocorre (parcial ou completamente) com a produção de carbonatos insolúveis (em alguns casos, carbonatos básicos de hidróxidos) dos metais (outros que não os alcalinos) e os sais solúveis de sódio dos aníons, que passam para a solução.

A preparação desse "extrato de soda" pode ser feita de acordo com as instruções contidas na Tabela V.29.

Tabela V.29 Preparação do extrato de soda para o ensaio para aníons.

Ferva 1,0 g da substância ou mistura (1), finamente dividida, com uma solução saturada de carbonato de sódio puro (~1,5M) (preparada a partir de 4 g de carbonato de sódio anidro e 25 ml de água destilada) por 10 minutos, ou até que nenhuma ação posterior pareça estar ocorrendo (3), usando um pequeno Erlenmeyer com um pequeno funil na boca, para reduzir a perda por evaporação; alternativamente, um condensador de refluxo pode ser empregado. Filtre (4), lave o resíduo com água destilada quente e recolha as águas da lavagem juntamente com o filtrado precipitado; o volume total deverá ser de 30-35 ml. Conserve o resíduo (5).

Notas da Tabela V.29. 1. Se uma solução é fornecida para análise, use uma quantidade suficiente para conter 1,0 g de material sólido, torne-a fortemente alcalina com solução saturada de carbonato de sódio e evapore-a até reduzir a 10-15 ml.
2. É essencial usar carbonato de sódio puro; só o reagente pró-análise é satisfatório. Algumas amostras "puras" podem conter traços de sulfatos ou cloretos; a ausência dessas impurezas deve ser confirmada por um ensaio em branco.
3. Se o amônio está presente, desprende-se amônia (indicada pelo odor acima da solução); continue a ferver até que a amônia seja completamente expelida, pois, do contrário, os metais que formam complexos com amônia podem passar para o extrato de carbonato de sódio.
4. Se nenhum precipitado for obtido, a substância estará livre de metais pesados e o tratamento com carbonato de sódio poderá ser deixado de lado, se mais solução for necessária. Certos elementos anfóteros podem, contudo, estar presentes na solução de carbonato de sódio, por exemplo, Cu, Sn, Sb, As, Al, Cr e Mn, dissolvidos em quantidades apreciáveis; os manganatos, permanganatos e cromatos também podem estar presentes, de modo que a cor da solução seja notada. Se o cianeto está presente, certos catíons, tais como Ag, Hg, Fe, Ni e Co, podem passar para o extrato alcalino, em virtude da formação de cianetos complexos (aníons).
5. O resíduo proveniente do tratamento com Na_2CO_3 pode conter, em adição aos carbonatos, carbonatos básicos e hidróxidos de metais pesados, certos fosfatos (os de Pb, Ag, Cd, Cr, Mo, Mn, Zn, Ca e Mg, que são menos que 50% transpostos), arseniatos, sulfetos, fluoretos, silicatos e cianetos complexos e ainda os halogenetos de prata. Isso pode ser devido, no caso de produtos gerados por processos a altas temperaturas ou de certos produtos naturais, à lenta velocidade de reação com o carbonato alcalino ou pode ser devido ao fato de que as solubilidades são tais que pouca metátese pode ocorrer. Por isso, o resíduo deve ser conservado até que os ensaios para aníons tenham sido completados, e então testado para os aníons acima, se eles não forem encontrados no extrato alcalino ou nos ensaios preliminares: a substância original pode, naturalmente, ser empregada para esses ensaios. Depois da extração do resíduo de carbonato de sódio com ácido clorídrico diluído, a porção não dissolvida pode ser tratada como uma substância insolúvel e analisada de acordo com a Seção **V.7.** Geralmente, é mais conveniente, contudo, testar o resíduo para os vários aníons como se segue.

Fosfato e arseniato. Se o extrato de soda, quando acidificado com ácido nítrico diluído, fervido por 1 minuto e alcalinizado com solução de amônia, não der um precipitado com o reagente nitrato de magnésio ou com mistura magnesiana, os fosfatos e os arseniatos estão ausentes. Aqueça uma pequena quantidade do resíduo com ácido nítrico concentrado; se fumaças de cor marrom se desprendem, indicando a presença de um agente redutor, adicione mais ácido nítrico concentrado e continue o aquecimento até que todo o agente redutor seja oxidado. Dilua a solução com água, aqueça até a ebulição e filtre. Torne alcalino o filtrado com solução de amônia concentrada e adicione o reagente nitrato de magnésio ou mistura magnesiana. Um precipitado branco indica arseniato e/ou fosfato. Separe como foi descrito na Seção **IV.45**, reações 11 e 12.
Sulfeto. Reduza uma porção do resíduo com zinco e ácido sulfúrico diluído. Se se desprende sulfeto de hidrogênio (ensaio com papel de acetato de chumbo), o sulfeto está presente. É preferível empregar mais o resíduo de carbonato de sódio que a mistura original no ensaio para sulfeto, pois esta última pode conter sulfito e tiocianato, ambos os quais dão sulfeto de hidrogênio, quando reduzidos (Seção **IV.4**, reação 8, e Seção **IV.10**, reação 5).
Cianeto. Se há suspeita da presença deste, o cianeto de hidrogênio se desprenderá na redução com zinco e ácido sulfúrico, especialmente por aquecimento. Identifique o cianeto de hidrogênio pelo ensaio com sulfeto de amônio (Seção **IV.8**, reação 1). Também será identificado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído (Seção **V.2**, reação 7).
Halogenetos de prata. Trate uma porção do resíduo com zinco e ácido sulfúrico diluído (a solução remanescente, após o ensaio para sulfeto, pode ser usada):

$$2AgCl + Zn \rightarrow 2Ag\downarrow + Zn^{2+} + 2Cl^-$$

Filtre para remover o excesso de zinco e a prata precipitada, ferva a solução para remover todo o sulfeto de hidrogênio (se o sulfeto estiver presente) e teste a solução para Cl^-, Br^- e I^-, conforme a Seção **IV.45**.
Fuoreto. Uma porção do resíduo seco (ou da mistura original) pode ser decomposta com ácido sulfúrico concentrado. Aqueça numa cápsula ou cadinho de chumbo com ácido sulfúrico concentrado e aplique o teste de corrosão (Seção **IV.17**, reação 2). Alternativamente, o ensaio da "água" (Seção **V.18**, reação 8) pode ser feito.

Com esse extrato de soda, os seguintes ensaios podem ser efetuados:

1. Ensaio de sulfato. Acidifique 2 ml do extrato de soda com ácido clorídrico diluído (teste com papel de tornassol) e então adicione 1-2 ml em excesso. Ferva por 1-2 minutos para expelir completamente o dióxido de carbono e então adicione cerca de 1 ml de solução de cloreto de bário. Um precipitado branco indica sulfato. Confirme pelo ensaio do carvão vegetal (Seção **IV.24**, reação 1).

Os hexafluorsilicatos também dão um precipitado branco sob as condições acima, mas são de ocorrência comparativamente rara. Eles podem ser facilmente distinguidos dos sulfatos pela ação do ácido sulfúrico concentrado (Seção **IV.27**, reação 1) e, é claro, pelo ensaio do carvão vegetal.

2. **Ensaio para agentes redutores.** Ensaio de permanganato de potássio. Acidifique 2 ml do extrato de soda com ácido sulfúrico diluído e adicione 1 ml deste ácido em excesso. Adicione 0,5 ml de solução de permanganato de potássio 0,004M (preparado pela diluição de 1 ml de $KMnO_4$ 0,02M para 5 ml) com um conta-gotas. O branqueamento da solução de permanganato indica a presença de um ou mais dos seguintes aníons redutores: sulfito, tiossulfato, sulfeto, nitrito, cianeto, tiocianato, brometo, iodeto, arsenito e hexacianoferrato (II). Se o permanganato não é descorado, aqueça e observe o resultado. Se o reagente branqueia só por aquecimento, indica a presença de oxalato, formiato ou tartarato. Um ensaio negativo demonstra a ausência dos aníons acima, com a exceção do cianeto que, se presente em baixa concentração, pode não agir sobre a solução de permanganato.

3. **Ensaio para agentes oxidantes.** Ensaio do reagente cloreto de manganês (II). Este ensaio depende do fato de que a solução saturada de cloreto de manganês (II), $MnCl_2.4H_2O$, em ácido clorídrico concentrado é convertida mesmo por agentes oxidantes fracos em um sal de manganês (III) de coloração marrom-escura, provavelmente contendo os íons complexos $[MnCl_4]^-$.

A 2 ml do extrato de soda, adicione 1 ml de ácido clorídrico concentrado e 2 ml do reagente cloreto de manganês (II). Uma coloração marrom (ou preta) indica a presença de nitrato, nitrito, hexacianoferrato (III), clorato, bromato, iodato, cromato ou permanganato. Um ensaio negativo indica a ausência dos agentes oxidantes acima, exceto pequenas quantidades de nitratos, nitritos e de arseniatos. Se aníons redutores foram encontrados, este ensaio não é conclusivo.

4. **Ensaio com solução de nitrato de prata.** A separação de um número comparativamente grande de aníons provenientes do extrato de soda, em vários grupos, é possível com este reagente.

A presença de tiossulfato, sulfeto, cianeto, sulfito, hexacianoferratos (II) e (III), contudo, introduz dificuldades nas separações subseqüentes; assim sendo, esses aníons devem ser testados primeiro e, se presentes, removidos.

O tiossulfato será detectado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído; se for encontrado, deverá ser eliminado por aquecimento da mistura original com ácido sulfúrico diluído até que não se desprenda mais dióxido de enxofre, por evaporação da mistura residual até a secura e aquecendo com solução de carbonato de sódio 1,5M etc. A ocorrência de tiossulfatos em misturas é comparativamente rara e por isso este tratamento especial antes de fazer o extrato de soda não é necessário. A interferência do íon $S_2O_3^{2-}$ com a reação do nitrato de prata pode ser proveniente: I) da formação de um precipitado de enxofre sob acidificação; II) da formação de um tiossulfato de prata de cor branca, o $Ag_2S_2O_3$, que passa rapidamente para o sulfeto de prata, Ag_2S, que é preto, dando assim um falso ensaio para o íon S^{2-}; III) sob certas circunstâncias, ele converterá CN^- em SCN^-, e Fe^{3+} em Fe^{2+}.

Sulfeto. Este pode ter sido detectado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído. O sulfeto pode ser facilmente encontrado, adicionando-se um pouco de solução de nitrato de chumbo a 0,5 ml do extrato de soda, sendo produzido um precipitado preto de sulfeto de chumbo.

Cianeto. Este deve ter sido detectado e confirmado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído (ensaio do azul-da-prússia ou Seção **IV.8**, reação 1).

Sulfito. Este aníon terá sido detectado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído (papel de dicromato de potássio ou ensaio com solução de fucsina).

Hexacianoferrato (II) (e tiocianato). Acidifique 1 ml de extrato de soda com ácido clorídrico diluído e adicione algumas gotas de solução de cloreto de ferro (III). Um precipitado azul profundo indica a presença de hexacianoferrato (II). Agora adicione 0,5-1 ml de solução de cloreto de ferro (III), 0,2 g de cloreto de sódio e a metade de um acelerador de filtração Whatman, agite a mistura vigorosamente e filtre. Um filtrado vermelho profundo indica a presença de tiocianato.

Hexacianoferrato (III). Acidifique 1 ml de extrato de soda com ácido clorídrico diluído e adicione algumas gotas de solução recém-preparada de sulfato de ferro (II). Um precipitado azul profundo indica a presença de hexacianoferrato (III). Este precipitado não deve ser confundido com a cor cinza-azul clara produzida por hexacianoferrato (II).

Os seguintes fatos são úteis na separação preliminar e parcial dos aníons com solução de nitrato de prata:

1. Em solução diluída de ácido nítrico (~ 1-2M), o cloreto, brometo, iodeto, iodato e tiocianato são precipitados.

Observar-se-á que o iodato é incompatível tanto com iodeto (Seção **IV.21**, reação 6) como com tiocianato (Seção **IV.21**, reação 9), uma vez que o iodo é liberado em solução ácida. Também o sulfeto é incompatível tanto com bromato como com iodato (ocorre oxidação a sulfato), e um arseniato é oxidado por iodato em solução ácida. Estes fatos deverão, portanto, ser considerados, quando da interpretação da Tabela V.30. Um ensaio independente para iodato (reação 11) é apresentado abaixo, e pode ser efetuado antes dos ensaios de nitrato de prata.

2. Tratando o filtrado proveniente do item 1 com solução de nitrito de sódio, o clorato e o bromato são reduzidos a simples halogenetos, a presença dos quais é revelada pela separação do cloreto de prata e brometo de prata, respectivamente. Os cromatos (que, é claro, produzem uma solução colorida) são simultaneamente reduzidos a sais de cromo (III).

3. Se a acidez do filtrado proveniente do item 2 for reduzida (cerca de pH = 5), por neutralização com solução de hidróxido de sódio e adição de ácido acético diluído, a solução de nitrato de prata precipitará fosfato, arseniato, arsenito,[1] oxalato e possivelmente outros ácidos orgânicos.

Não se pode afirmar que a Tabela V.30 funcione meramente como um guia e para indicar a presença de grupos de aníons; ela deve ser considerada cuidadosamente em conjunção com as várias observações que foram feitas nos ensaios preliminares e devem ser anotadas as possíveis interferências. A Tabela V.30 contém os vários estágios da separação.

---

1. Deve ser lembrado que o arsenito pode ser parcialmente oxidado pelo tratamento com ácido acético diluído e também por outros aníons oxidantes que possam estar presentes. Os arsenitos, contudo, são facilmente detectados na análise para catíons (Seção **III.12**, reação 1).

Tabela V.30 Separação de aníons pelo nitrato de prata. É essencial remover, primeiramente, os aníons interferentes na seguinte ordem. Tais aníons, se presentes, terão sido detectados nos ensaios preliminares.

1. **Sulfeto, cianeto e sulfito.** Acidifique 10 ml do extrato de soda com ácido acético diluído e ferva suavemente por 3-4 minutos; certifique-se de que a solução permaneça inteiramente ácida (ao tornassol). Se o sulfito estiver presente, é aconselhável aquecer a solução por 10-15 minutos (mantendo o volume, se necessário), enquanto um fluxo de ar é passado através dela (Fig. IV.2): teste para a remoção completa do dióxido de enxofre com a solução de fucsina.

2. **Hexacianoferratos (II) e (III).** Empregue a solução original proveniente do item 1 ou, se sulfeto, cianeto e sulfito estão ausentes, use 10 ml do extrato de soda tornado ácido (ao vermelho do congo) com ácido acético. Adicione solução 0,5M de nitrato de zinco até que a precipitação cesse, introduza um acelerador de filtração Whatman, agite e filtre o zinco e os hexacianoferratos (II) e (III) a frio; lave com um pouco de solução 0,1M de nitrato de zinco.

Use o filtrado proveniente do item 2 ou, se hexacianoferratos (II) e (III) e outros aníons interferentes estão ausentes, acidifique 10 ml do extrato de soda com HNO_3 diluído cautelosamente (ao tornassol ou outro papel indicador). Adicione um décimo do volume de HNO_3 concentrado, agite por 30 segundos e então adicione solução de $AgNO_3$, agitando até que a precipitação esteja completa. Aqueça ao ponto de ebulição, deixe que o precipitado se sedimente, esfrie e filtre. Lave o precipitado com 2-3 ml de ácido nítrico 2M.

Resíduo (*A*)	**Filtrado**
Amarelo ou branco. Pode conter AgCL, AgBr, AgI (ou $AgIO_3$), AgSCN. Siga o procedimento A.	Adicione 1 ml de solução de $AgNO_3$, depois solução de $NaNO_2$ a 5% (preparada a partir do reagente analítico sólido), gota a gota, agitando até que a precipitação esteja completa. (Se nenhum precipitado se formar, não adicione mais que 1 ml de solução de $NaNO_2$.) Filtre e lave com 2-3 ml de ácido nítrico 2M.

Resíduo (*B*)	**Filtrado**
Pode conter AgCl e AgBr derivados de $AgClO_3$ e $AgBrO_3$. Siga o procedimento B.	Adicione solução de NaOH (use um conta-gotas), agitando vigorosamente até torná-la neutra ao tornassol (1), adicione então 0,5 ml de ácido acético diluído e 1 ml de solução de $AgNO_3$. Aqueça a mistura a cerca de 80°C (2). Se um precipitado permanente se formar, adicione mais solução de $AgNO_3$, até que a precipitação esteja completa. Filtre e lave com água quente.

Resíduo (*C*) (3)	**Filtrado**
Ag_3PO_4, amarelo. Ag_2AsO_4, vermelho acastanhado. Ag_3AsO_3, amarelo. $Ag_2(COO)_2$, branco (4). Siga o procedimento C.	Rejeite.

Notas da Tabela V.30. 1. A solução de hidróxido de sódio deve ser adicionada até que apareça o primeiro precipitado permanente de C ou precipitado marrom de óxido de prata. Não se deve permitir que a solução se torne alcalina ao tornassol, pois isso produzirá um abundante precipitado de óxido de prata, que só se redissolve lentamente.

O *p*H necessário para a precipitação de C é cerca de 5,5; isso pode ser convenientemente obtido pelo uso de papel de teste de nitrazina (dinitrofenil-azo-naftol sulfonato de sódio) como pelo de púrpura de bromocresol (dibromo-*o*-cresol-sulfonaftaleína). Tudo que é necessário é adicionar a solução de hidróxido de sódio, até que a apropriada mudança de cor seja produzida; é melhor usar um padrão para comparação (nitrazina, faixa de *p*H = 5,5-7,2, amarelo a azul; púrpura de bromocresol, faixa de *p*H = 5,2-6,8, amarelo a púrpura).
2. Um precipitado cristalino de acetato de prata pode separar-se neste ponto; este se dissolve, quando a solução é aquecida.
3. O cromato, se presente, seria normalmente precipitado a um *p*H de cerca de 5,5, mas o tratamento de nitrito de sódio em *B* o reduz ao estado trivalente. O hidróxido de cromo (III) não é precipitado na solução de ácido acético – acetato, a menos que esteja presente em quantidades muito grandes.
4. Outros ácidos orgânicos também podem separar-se neste ponto. Se só um precipitado branco é obtido, use o procedimento descrito na Seção **IV.45**, 20. A presença de ácidos orgânicos será também indicada por alguns ensaios preliminares.

Procedimento A *(análise do resíduo A). Ensaio de tiocianato.* Teste um quarto do precipitado *A* para tiocianato, aquecendo por 3-4 minutos com 5 ml de solução 1M de NaCl (isso dissolve parte do AgSCN), esfrie e deixe o precipitado sedimentar-se. Trate o líquido sobrenadante com 1 ml de HCl diluído e algumas gotas de solução de $FeCl_3$. Coloração vermelha. Tiocianato presente.

Se o tiocianato está presente, deve ser destruído, uma vez que ele interfere nos ensaios para halogenetos. Aqueça o restante do resíduo *A* (previamente seco em um forno a vapor ou em banho de ar) num cadinho de porcelana, suavemente a princípio e, então, gradualmente ao vermelho-rubro, até que todo o tiocianato esteja decomposto, por exemplo, até o escurecimento do precipitado e/ou cessar a queima de S.

Ao resíduo no cadinho (se o tiocianato está presente), ou ao restante do resíduo *A* transferido para um pequeno béquer (se o tiocianato está ausente), adicione 1-2 g de zinco granulado (de preferência, de 20 malhas) e 5-10 ml de H_2SO_4 diluído. Deixe que a redução ocorra por 10 minutos, agitando freqüentemente; um aquecimento suave pode ser necessário para iniciar a reação. Filtre e lave o precipitado com um pouco de H_2SO_4 diluído. Divida o filtrado em 3 partes iguais. [1]

Ensaio de iodeto. Adicione 1-2 ml de CCl_4 e 3 ml de H_2O_2 a 10 volumes ou 3 ml de solução de $Fe_2(SO_4)_3$ a 25% a um terço do filtrado. Agite vigorosamente e deixe depositar. Coloração púrpura a violeta na camada de CCl_4. Iodeto presente.

---

1. O ensaio preliminar com H_2SO_4 concentrado indicará, geralmente, a presença de qualquer um dos três halogenetos ou misturas deles. Para halogenetos individuais, os ensaios confirmatórios da Seção **V.19** podem ser usados. Se as misturas estão presentes, os métodos descritos na Seção **IV.45**, 5-8, podem ser adotados. Para aqueles que preferem ensaios sistemáticos para todos ou qualquer um dos halogenetos, os procedimentos descritos a seguir são recomendados.

Brometo. a) Se o iodeto está presente, este deve ser removido, tratando um terço da solução com 5 ml de H_2SO_4 diluído e 1 ml de solução de KNO_2 a 50% (livre de cloreto). Ferva a solução com agitação, concentre a 3 ml e deixe esfriar. Teste para brometo, conforme o item seguinte.

b) Se o iodeto está ausente, use um terço da solução diretamente. Adicione um volume igual de HNO_3 concentrado, mergulhe o tubo de ensaio em um béquer com água fervendo por 1 minuto e esfrie à temperatura ambiente, com água fria. Adicione 1-2 ml de CCl_4 e agite vigorosamente com um bastão de vidro (se um frasco cônico com rolha de vidro for disponível, isso facilitará a agitação). Coloração amarela ou marrom na camada de CCl_4. Brometo presente.

Ensaio de cloreto. a) Se o iodeto e/ou brometo estão presentes, dilua a terça parte da solução restante para 15 ml, adicione 8 ml de HNO_3 concentrado e ferva (bastão de vidro no béquer) por 5 minutos ou até que Br_2 não seja mais produzido. Esfrie e teste para cloreto como em *b* abaixo, só com solução de $AgNO_3$.

b) Se o brometo e o iodeto estão ausentes, adicione 3-4 ml de HNO_3 diluído e 3 ml de solução de $AgNO_3$; agite e aqueça até a ebulição. Precipitado branco. Cloreto presente.

Procedimento B *(análise do resíduo B).* Suspenda o resíduo *B* em 5-10 ml de ácido sulfúrico diluído num béquer e adicione 1-2 g de zinco granulado (de preferência, de 20 malhas). Deixe que a redução ocorra por 10 minutos, com agitação freqüente; um aquecimento suave pode ser necessário para iniciar a reação. Filtre e lave o precipitado com um pouco de ácido sulfúrico diluído. Analise a solução para cloreto e brometo, conforme o procedimento A.

Procedimento C *(análise do resíduo C).* Se o precipitado é branco, só ácidos orgânicos podem estar presentes e não é preciso testar outros aníons. Além disso, os ensaios preliminares só de aquecimento e aquecimento com ácido sulfúrico concentrado indicarão a presença de ácidos orgânicos. Se estes são indicados ou suspeitos, siga o procedimento da Seção **IV.45**, 20.

Se o precipitado é amarelo, o fosfato e/ou arsenito podem estar presentes e o arseniato está ausente. O esquema descrito na Tabela V.31 fornece dados para a separação do fosfato, arseniato e arsenito.

Tabela V.31 Separação de fosfato, arsenito e arseniato. Dissolva o resíduo *C* (1), que pode conter Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4 e Ag_3AsO_3, derramando 10-15 ml de HCl 2M, repetidamente. Filtre e lave com 5 ml de HCl 0,1M.

Resíduo	Filtrado	
AgCl. Rejeite.	Torne alcalino com NH_3 aquosa diluída e adicione 5 ml em excesso (2). Adicione 10 ml do reagente $Mg(NO_3)_2$, deixe repousar por 10 minutos, agite freqüentemente e filtre. Lave o precipitado com 5 ml de solução 0,1M de NH_3.	
	Resíduo	**Filtrado**
	Pode conter $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ e $Mg(NH_4)AsO_4.6H_2O$ (3). Dissolva o	Adicione 4 ml de solução de H_2O_2 a 3%, aqueça quase à

Tabela V.31 Separação de fosfato, arsenito e arseniato (continuação)

<table>
<tr><td colspan="2">precipitado, derramando 10 ml de HCl diluído repetidamente no filtro. Adicione à solução fria 0,5 g de $NaHCO_3$ e 0,5 g de KI sólido. Uma coloração imediata de amarelo a marrom, devida ao iodo, indica arseniato. Sature a solução com H_2S (sob "pressão"). Filtre e lave com HCl 0,5M.</td><td colspan="2">ebulição (para oxidar arsenito a arseniato), esfrie e deixe repousar por 10 minutos; agite freqüentemente. Filtre.</td></tr>
<tr><td>Resíduo</td><td>Filtrado</td><td>Resíduo</td><td>Filtrado</td></tr>
<tr><td>Amarelo: As_2S_3.
Arseniato presente.</td><td>Ferva até que o H_2S seja expelido e o volume seja ~ 10 ml. Filtre e rejeite qualquer precipitado de S. Torne alcalino com solução concentrada de NH_3 e adicione 3 ml em excesso. Adicione 5 ml do reagente $Mg(NO_3)_2$ e deixe repousar com agitação freqüente, por 10 minutos.
Precipitado branco de $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$.
Fosfato presente.</td><td>$Mg(NH_4)AsO_4.6H_2O$.
Arseniato presente.</td><td>Rejeite.</td></tr>
</table>

Notas da Tabela V.31. 1. O extrato de soda também pode ser usado para a detecção de arseniato, fosfato e arsenito. Acidifique 10 ml do extrato de soda com HCl diluído e depois alcalinize com solução aquosa diluída de NH_3. Filtre, se necessário, e rejeite qualquer precipitado. Trate a solução límpida com o reagente $Mg(NO_3)_2$ etc., e proceda como na Tabela V.31.
2. Se o cromato está presente, terá sido reduzido a íon cromo (III) pela solução de KNO_2 e pode ser parcialmente precipitado como $Cr(OH)_3$. Este será dissolvido por HCl e reprecipitado por NH_3 aquosa. Assim sendo, qualquer precipitado formado neste estágio deve ser separado por filtração, antes que o reagente $Mg(NO_3)_2$ seja adicionado.
3. Se o fosfato foi detectado previamente (por exemplo, na análise de catíons), deve ser feito um teste qualitativo para arseniato, como se segue: derrame 1 ml de solução de $AgNO_3$, à qual 2 gotas de ácido acético diluído foram adicionadas, sobre o precipitado branco. Uma coloração vermelha acastanhada do precipitado confirma a presença de arseniato. O ácido acético é adicionado para aumentar a solubilidade do sal de magnésio e, assim, facilitar a conversão do arseniato de magnésio e amônio em arseniato de prata.

5. **Ensaio com solução de cloreto de prata.** Para os ensaios 5-7, um extrato de soda neutralizado é necessário. Este é preparado como se segue:

coloque 10 ml do extrato de soda numa cápsula de porcelana e acidifique fracamente com ácido nítrico diluído (use papel de tornassol ou outro papel equivalente). Ferva durante 1-2 minutos para expelir o dióxido de carbono, deixe esfriar e então adicione solução de amônia diluída até que se torne alcalino[1] e ferva durante 1 minuto para expelir o ligeiro excesso de amônia. Divida a solução em 3 partes iguais para os ensaios 5, 6 e 7.

Adicione solução de $CaCl_2$ (um volume igual ao da solução) e deixe repousar por vários minutos. Um precipitado branco indica fluoreto, oxalato, fosfato, arseniato e tartarato;[2] um precipitado que se separa na ebulição, feita por 1-2 minutos, é o citrato. De todos esses, só o oxalato e o fluoreto são insolúveis em ácido acético. Extraia então o precipitado com ácido acético diluído e filtre. Um resíduo (*R*) insolúvel em ácido acético diluído indica oxalato e/ou fluoreto. Neutralize a solução de ácido acético, adicionando solução de hidróxido de sódio de um conta-gotas, e teste com um papel ou solução indicadora (azul de bromotimol ou amarelo de nitrazina são apropriados); um precipitado branco indica a presença de fosfato, arseniato e/ou tartarato. Com freqüência, o precipitado separa-se vagarosamente. Adicione um pouco de solução de nitrato de prata à suspensão ou solução: um precipitado amarelo indica a presença de fosfato; um precipitado vermelho acastanhado indica arseniato ou arseniato mais fosfato.

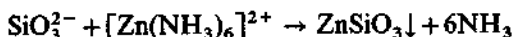
É conveniente, neste ponto, testar o resíduo (*R*) para oxalato. Dissolva-o, derramando ácido sulfúrico diluído a quente no filtro. Trate o filtrado quente com algumas gotas de solução 0,004M de permanganato de potássio. Se a solução de permanganato for reduzida, o oxalato estará presente. Se não ocorrer redução, será indicada a presença de fluoreto.

6. **Ensaio com solução de cloreto de ferro (III).** Trate a segunda parte do extrato de soda neutralizado, gota a gota, com solução de cloreto de ferro (III) até que não ocorra nenhuma mudança posterior. Os resultados deste ensaio são resumidos na Tabela V.32.

(O reagente da bancada contém ácido clorídrico livre; adicione solução de amônia diluída até que um precipitado se forme, filtre e use o filtrado para o ensaio. O filtrado é, às vezes, denominado solução "neutra" de $FeCl_3$.)

7. **Ensaio para silicato.** À terceira parte remanescente do extrato de soda neutralizado, adicione cloreto de amônio e solução de carbonato de amônio. Um precipitado gelatinoso indica silicato.

Um reagente mais satisfatório para precipitação de silicatos é o hidróxido hexamino de zinco $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. Precipita silicato de zinco, $ZnSiO_3$, que é mais dificilmente solúvel em solução alcalina diluída que o ácido silícico livre:

$$SiO_3^{2-} + [Zn(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow ZnSiO_3\downarrow + 6NH_3$$

O reagente é adicionado em ligeiro excesso e a solução fervida até que toda amônia seja expelida.

1. Se um precipitado se forma ao se neutralizar a solução, indica a presença de sulfetos de arsênio, antimônio e estanho e possivelmente sais de elementos anfóteros (chumbo, estanho, alumínio e zinco). O precipitado deve ser filtrado e rejeitado.

2. $CaSO_4$ e $Ca(BO_2)_2$ podem separar-se de soluções suficientemente concentradas.

Tabela V.32 Ensaio com cloreto de ferro (III)

Precipitado amarelo a marrom.	Benzoato, succinato (também cromato, fosfato, arseniato e borato, todos os quais indicados por outros ensaios).
Precipitado azul.	Hexacianoferrato (II).
Coloração marrom avermelhada precipitada após diluição e ebulição.	Acetato, formiato.
Coloração vermelho-sangue eliminada por solução de $HgCl_2$.	Tiocianato.
Coloração vermelho-púrpura; a cor desaparece por aquecimento.	Tiossulfato*
Coloração marrom; precipitado azul com solução de $FeSO_4$.	Hexacianoferrato (III).
Coloração violeta.	Salicilato.
Coloração preta esverdeada.	Galato.
Coloração preta azulada.	Tanato.

* Como regra geral, o tiossulfato não será encontrado aqui, uma vez que deve ter sido, mais ou menos, completamente decomposto na preparação do extrato de soda neutralizado.

O reagente é preparado tratando uma solução 0,5M de nitrato d zinco com solução de hidróxido de potássio; separe por filtração o hidróxido de zinco precipitado, lave bem e dissolva o precipitado em solução de amônia diluída.

8. **Ensaio para fluoreto.** A presença de fluoreto terá sido indicada no ensaio preliminar com ácido sulfúrico concentrado pela aparência "oleosa" ou "graxenta" do tubo e também pelo ensaio com a solução de cloreto de cálcio; pode ser confirmada pelo seguinte ensaio:

Prepare um pequeno tubo de ensaio com uma rolha que tenha um tubo de vidro aberto em ambas as extremidades; corte um entalhe em forma de V no lado da rolha,para permitir a expansão do ar no tubo, quando aquecido. Misture uma pequena quantidade da substância original num cadinho com cerca de 3 vezes seu volume de sílica em ignição (é preferível o pó de quartzo, mas também são obtidos resultados com a sílica precipitada) e transfira-a cuidadosamente para o tubo; adicione, por meio de um conta-gotas ou uma pequena pipeta, cerca de 2 vezes (por volume) a quantidade de ácido sulfúrico concentrado quanto há de sólido. Introduza o tubo de vidro, umedecido com água na parte interna, formando, assim, um anel de água na extremidade inferior (Fig. V.3), e ajuste sua altura de modo que sua extremidade fique a uma distância aproximada da mistura, contida no fundo do tubo de ensaio, de uma vez e meia o diâmetro do tubo. Aqueça a mistura suavemente, sobre uma pequena chama, por 2-3 minutos. Uma película branca de ácido silícico na água confirma a presença de fluoreto.

O ensaio é baseado nas seguintes reações (M indica um metal divalente):

$$MF_2 + H_2SO_4 \rightarrow M^{2+} + SO_4^{2-} + H_2F_2$$
$$SiO_2 + 2H_2F_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$
$$3SiF_4\uparrow + 2H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 2[SiF_6]^{2-} + 4H^+$$

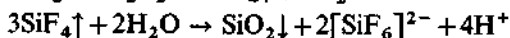
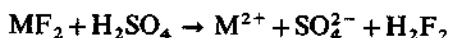
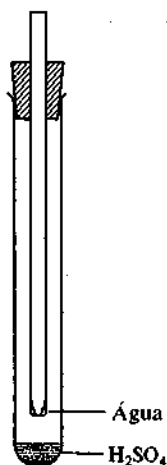



Fig. V.3

9. **Ensaio para cianeto.** Este, às vezes, se extravia no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído e no ensaio de permanganato de potássio para aníons redutores. O ensaio seguinte é conclusivo. Use o aparelho descrito no ensaio para carbonatos (Fig. IV.1). Coloque 0,2 g da substância no tubo de ensaio junto com 3 ou 4 fragmentos de mármore. Introduza 5 ml de ácido clorídrico 2M, recoloque a rolha imediatamente e deixe que o gás desprendido borbulhe em 5 ml de solução de hidróxido de sódio 2M. Depois de 5-10 minutos, adicione 0,5 ml de solução saturada de sulfato de ferro (II) à solução alcalina, aqueça ao ponto de ebulição, esfrie inteiramente, acidifique com ácido clorídrico concentrado e adicione algumas gotas de solução de cloreto de ferro (III). Um precipitado azul (azul-da-prússia) é obtido; com pequenas quantidades de cianeto, a solução adquire uma coloração azul ou verde-azul.

O ensaio também pode ser conduzido com 2 ml do extrato de soda. O carbonato, sulfito e tiossulfato não têm influência sobre a reação. O nitrito interfere, possivelmente devido à oxidação do cianeto de hidrogênio. Na presença de sulfeto, o ensaio complica-se pela precipitação do sulfeto de ferro (II) preto, quando se adiciona sulfato à solução alcalina. É melhor ferver a solução contendo o sulfeto de ferro (II) em suspensão, acidificar com ácido clorídrico e ferver novamente para expelir a maior parte do sulfeto de hidrogênio dissolvido; adicionando 1 gota de solução de cloreto de ferro (III), produz-se um precipitado azul, se o cianeto estiver presente.

Os cianetos complexos, tais como hexacianoferratos (II) e (III), não interferem, quando o ensaio é conduzido a frio.

10. **Ensaio para cromato.** Se o extrato de soda é incolor, o cromato está ausente; se é amarelo, o cromato pode estar presente; os hexacianoferratos (II) e (III) também produzem uma coloração amarela na solução. A presença de cromato terá sido indicada pela precipitação do hidróxido de cromo (III) verde nos ensaios da solução de nitrato de prata (Tabela V.31) e também na análise para cátions.

Para confirmar o cromato, acidifique 2 ml do extrato de soda com ácido sulfúrico diluído, ferva por um minuto para expelir CO_2 etc., filtre, se necessário, adicione 1-2 ml de álcool amílico, seguido de 1-2 ml de peróxido de hidrogênio a 10 volumes e agite suavemente (compare com Seção **IV.33**, reação 4). Uma coloração azul na camada de álcool amílico confirma cromato.

11. **Ensaio para iodato.** Este aníon dará um ensaio positivo para agentes oxidantes, mas normalmente não será detectado na análise sistemática.

A presença de iodato no extrato de soda pode facilmente ser detectada como se segue. Trate 2 ml da solução com solução de nitrato de prata até que a precipitação cesse, aqueça até a ebulição por 2-3 minutos, e filtre. Torne o filtrado fortemente ácido com ácido clorídrico, adicione 2 ml de solução 0,5M de sulfato de ferro (II) (ou solução 0,5M de sulfito de sódio) e agite com 2 ml de tetracloreto de carbono. Uma coloração púrpura na camada orgânica indica iodato.

Este ensaio se baseia no fato de que o iodeto de prata, mas não o iodato de prata, é precipitado por adição de nitrato de prata ao extrato de soda.

Um iodato não reage com ácido sulfúrico concentrado a frio ou por aquecimento suave. Uma solução de um iodato dá, com uma solução de nitrato de prata, um precipitado branco de iodato de prata, insolúvel em ácido nítrico 1M, mas solúvel em solução diluída de amônia, assim simulando o comportamento de um cloreto em relação a esses reagentes. Os iodatos, contudo, dão um precipitado branco de iodato de bário, $Ba(IO_3)_2$, com solução de cloreto de bário; o precipitado é escassamente solúvel em ácido nítrico diluído.

12. **Ensaio para periodato** (nota 1, abaixo). Este aníon dará um ensaio positivo para agentes oxidantes, mas não será detectado na análise sistemática. Será necessário remover, primeiro, o iodeto ou iodato, por precipitação com nitrato de prata em solução ácida, e o excesso de íons prata, com solução de cloreto de sódio; a solução resultante é fortemente acidificada com ácido clorídrico e adiciona-se um sal de ferro (II). Se um periodato está presente, será reduzido a iodo, que pode ser identificado com tetracloreto de carbono.

Acidifique 3 ml de extrato de soda com ácido perclórico concentrado e adicione 1 ml em excesso (nota 2); adicione solução de nitrato de prata, lentamente e com agitação, até que a precipitação esteja completa. Filtre e recolha o filtrado num frasco cônico, ou tubo de ensaio provido de uma rolha de vidro. Adicione solução 1M de cloreto de sódio, em porções de 0,5 ml de cada vez, até que não se forme mais nenhum precipitado. Feche o frasco ou tubo de ensaio e agite a mistura vigorosamente após cada adição. Separe por filtração o cloreto de prata (nota 3), transfira o filtrado para o frasco com a rolha, adicione um volume igual de ácido clorídrico concentrado (se se formar um precipitado de cloreto de sódio, filtre), esfrie, adicione então 1-2 g de sulfato de amônio e ferro (II) sólido e 2 ml de tetracloreto de carbono. Agite a mistura intermitentemente por 5 minutos. Uma coloração púrpura no tetracloreto de carbono indica a presença de periodato.

Notas. 1. Esse aníon é raramente encontrado e não necessita ser testado em análise qualitativa geral. Ele é dado aqui para propiciar um estudo

mais completo, uma vez que não foram incluídas as reações para periodatos no capítulo IV. Os quatro ensaios que distinguem periodatos de iodatos são:

a) Com solução de nitrato de mercúrio (II), um precipitado vermelho-laranja de $I_2O_7 . 5HgO$ é obtido (os iodatos dão um precipitado branco de $Hg(IO_3)_2$).

b) Por ebulição com ácido nítrico 1:1 e um pouco de solução de sulfato de manganês (II), uma solução púrpura de permanganato é produzida (os iodatos não produzem permanganatos).

c) Com solução de nitrato de prata, um precipitado marrom-chocolate (Ag_5IO_6) é obtido; ele se escurece na ebulição e é solúvel em ácido nítrico diluído (o iodato de prata, $AgIO_3$, é branco e escassamente solúvel em ácido nítrico diluído).

d) Com solução de cloreto de bário, produz-se um precipitado branco, o qual é solúvel em ácido nítrico diluído (iodato de bário é muito pouco solúvel em ácido nítrico diluído).

2. O ácido nítrico tende a oxidar os íons ferro (II) e, assim, é aconselhável manter a concentração do íon nitrato tão baixa quanto possível e conservar a solução fria.

3. Os íons prata em excesso são removidos como cloreto de prata, pois são reduzidos pelos sais do íon ferro (II) a prata.

Os ensaios preliminares por via seca e as reações em solução descritas acima darão uma indicação geral (e, em alguns casos, particular) sobre a natureza dos aníons presentes. Para vários aníons (tiocianato, cloreto, brometo, iodeto, iodato, bromato, clorato, fosfato, silicato, fluoreto, cianeto e cromato), os ensaios são mais ou menos conclusivos. Contudo, na presença de mistura de aníons, será necessário distinguir entre aqueles que dão reações análogas, por exemplo: I) sulfito, tiossulfato e sulfato; II) cloreto, clorato e perclorato; III) arsenito, arseniato e fosfato; IV) hexacianoferratos (II) e (III); V) acetato e formiato; VI) succinato e benzoato; VII) oxalato, tartarato e citrato. Em alguns casos, um aníon interfere na reação de outro: VIII) carbonato e sulfito; IX) nitrito e nitrato; X) nitrato na presença de brometo, iodeto, clorato e perclorato; XI) iodato e iodeto; XII) oxalato e fluoreto; XIII) cloreto e cianeto. Este tema foi examinado na Seção **IV.45**. Especial atenção é dirigida ao procedimento para a separação de ácidos orgânicos (Seção **IV.45**, 20); este deve ser usado com a devida consideração à influência de ácidos orgânicos interferentes (ensaios 5 e 6).

V.19 ENSAIOS CONFIRMATÓRIOS PARA ANÍONS. Em todos os casos onde a presença de qualquer aníon foi indicada, ela deve ser comprovada, no mínimo, por um ensaio confirmatório. Os ensaios conclusivos para aníons (halogenetos, sulfato, oxihalogenetos, tiocianato, fosfato, silicato, fluoreto, cianeto e cromato) já foram dados na Seção **V.18**, e será desnecessário confirmá-los posteriormente. A relação que se segue, feita com o objetivo de tornar o assunto mais completo, inclui aqueles aníons aos quais já nos referimos, ajudará o estudante na escolha dos ensaios adequados. Detalhes experimentais completos são encontrados no capítulo IV sobre as reações dos aníons; a referência a esses últimos será abreviada como se segue: assim (**IV.2**, 3) significa Seção **IV.2**, reação 3. Admite-se, é claro, que os ácidos interferentes estão ausentes ou foram removidos.

Cloreto. I) Aqueça o sólido com H_2SO_4 concentrado e MnO_2; desprende-se Cl_2 (branqueia o papel de tornassol e torna azul o papel de iodeto de potássio – amido) (**IV.14**, 2). II) Ensaio de cloreto de cromila (**IV.14**, 5). III) Ensaio de cloreto de prata – arsenito de sódio (**IV.14**, 3).

Brometo. I) Aqueça o sólido com H_2SO_4 concentrado e MnO_2; desprende-se Br_2 (**IV.15**, 2). II) Ensaio de NaOCl – HCl e $CHCl_3$ ou CCl_4; coloração marrom amarelada a amarela (**IV.15**, 5).

Iodeto. I) Ensaio de NaOCl – HCl (ou água de cloro) e $CHCl_3$ ou CCl_4; coloração violeta (**IV.16**, 4). II) Ensaio de NaOCl – HCl e pasta de amido; coloração azul (**IV.16**, 4).

Fuoreto. I) Ensaio de corrosão (**IV.17**, 2). II) Ensaio de tetrafluoreto de silício; aqueça com ácido sulfúrico concentrado em um tubo de ensaio (**IV.17**, 1); ou melhor, ensaio 8 em **VII.16**. III) Ensaio de zircônio – alizarina (**IV.17**, 6).

Cianeto. I) Ensaio do azul-da-prússia (**IV.8**, 4); ou melhor, ensaio 9 em **V.18**. II) Ensaio de sulfeto de amônio (**IV.8**, 1, 6).

Nitrito. I) Ensaio do anel marrom com ácido acético – diluído ou com ácido sulfúrico diluído (**IV.7**, 2). II) Ensaio de tiouréia (**IV.7**, 9). III) Ensaio do reagente α-naftilamina – ácido sulfanílico (**IV.7**, 11).

Nitrato. I) Ensaio do anel marrom com H_2SO_4 concentrado (**IV.18, 3**), se brometo, iodeto e nitrito estão ausentes. II) Ensaio de amônia com a liga de Devarda (**IV.18**, 4).

Sulfeto. I) H_2SO_4 diluído sobre o sólido e ação de H_2S sobre o papel de acetato de chumbo ou cádmio (**IV.6**, 1). II) Ensaio de nitroprussiato de sódio (**IV.6**, 6).

Sulfito. I) H_2SO_4 diluído sobre o sólido e ação de SO_2 sobre o papel de dicromato de potássio (**IV.4**, 1). II) Ensaio de $BaCl_2$ – água de Br_2 (**IV.4**, 2). III) Ensaio de solução de fucsina (**IV.4**, 9).

Tiossulfato. I) Ação de H_2SO_4 diluído sobre o sólido, e liberação de SO_2 (ensaio do papel de dicromato ou ensaio de solução de fucsina) e enxofre (**IV.5**, 1). II) Ensaio de cianeto de potássio (**IV.5**, 6). III) Ensaio de níquel etilenodiamino (**IV.5**, 9).

Sulfato. I) Ensaio de solução de $BaCl_2$ e HCl diluído e redução a sulfeto com solução de nitroprussiato de sódio ou acetato de chumbo (**IV.24**, 1). II) Ensaio de acetato de chumbo e solubilidade de $PbSO_4$ em solução de acetato de amônio (**IV.24**, 2).

Carbonato. I) Ação do H_2SO_4 diluído sobre o sólido e ensaio da água de cal ou água de barita (**IV.2**, 1).

Hipoclorito. I) Ação do HCl diluído e ensaio para Cl_2 desprendido (**IV.13, 1**). II) Ensaio da solução de nitrato de cobalto (**IV.13**, 4).

Clorato. I) Ensaio de nitrito de sódio (**IV.19**, 4; e também ensaio 4 em **VII.16**. II) Ensaio de sulfato de ferro (II) (**IV.19**, 6).

Bromato. I) Ação do H_2SO_4 concentrado; Br_2 e O_2 desprendidos (**IV.20, 1**). II) Ensaio de ácido bromídrico (**IV.20**, 4).

Iodato. I) Ensaio de iodeto de potássio (**IV.21**, 6). II) Ensaio de dióxido de enxofre ou sulfeto de hidrogênio (**IV.21**, 5).

Perclorato. I) Ação do calor e ensaio para cloreto (**IV.22**, 7) e não-redução com $NaNO_2$ ou $FeSO_4$ em solução ácida (**IV.22**, 5).

Borato. I) Ensaio da chama (**IV.23**, 2); ou melhor, ensaio 10 em **V.2**. II) Ensaio do papel de curcuma (**IV.23**, 3).

Silicato. I) Ensaio da pérola microcósmica (**IV.26**, 5) e ensaio de tetrafluoreto de silício (**IV.26**, 6). II) Ensaio da solução de molibdato de amônio e solução de $SnCl_2$ (**IV.26**, 8).

Hexafluorsilicato ou silicofluoreto. I) Ação do H_2SO_4 concentrado e ensaio da solução de $BaCl_2$ (**IV.27**, 1, 2).

Persulfato. I) Ação da água fervendo (**IV.25**, 1). II) Ensaio da solução de sulfato de manganês (II) (**IV.25**, 5).

Cromato. I) Ensaio de peróxido de hidrogênio (**IV.33**, 4). II) Ensaio da solução de acetato de chumbo (**IV.33**, 3). III) Ação do sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre (**IV.33**, 5, 6). IV) Sólido, quando aquecido com um cloreto sólido, e H_2SO_4 concentrado desprende cloreto de cromila (**IV.14**, 5). V) Ensaio do reagente difenilcarbazida (**IV.33**, 9).

Permanganato. I) Ensaio de peróxido de hidrogênio e identificação do íon Mn^{2+} (**IV.34**, 1). II) Ação do ácido oxálico e identificação do íon Mn^{2+} (**IV.37**, 4). III) Ação do sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre (**IV.34**, 2).

Arsenito. I) Ação do H_2S sobre uma solução ácida (**III.12**, 1). II) Ensaio da solução de nitrato de prata (**III.12**, 2) e ausência de precipitado com reagente nitrato de magnésio (**III.12**, 3) ou em ebulição com solução de molibdato de amônio e ácido nítrico. III) Ensaio de Bettendorff (**III.12**, 6).

Arseniato. I) Ação do H_2S sobre uma solução ácida (**III.13**, 1) e ensaio da solução de nitrato de prata em solução neutra (**III.13**, 2). II) Ensaio do reagente nitrato de magnésio (**III.13**, 3). III) Ensaio de molibdato de amônio (**III.13**, 4).

Ortofosfato. I) Ensaio de molibdato de amônio (temperatura inferior a 40°) (**IV.28**, 4). II) Ensaio do reagente nitrato de magnésio (**IV.28**, 3).

Fosfito. I) Ensaio da solução de nitrato de prata (**IV.30**, 1) e ensaio de $Zn + H_2SO_4$ diluído (**IV.30**, 6).

Hipofosfito. I) Ensaio da solução de nitrato de prata (**IV.31**, 1), ensaio da solução de sulfato de cobre (**IV.31**, 4) e ensaio de molibdato de amônio (**IV.31**, 9).

Cianato. I) Ensaio do H_2SO_4 diluído (**IV.9**, 1). II) Ensaio da solução de acetato de cobalto (**IV.9**, 5). III) Ensaio de sulfato de cobre – piridina (**IV.9**, 6).

Hexacianoferrato (II). I) Ensaio da solução de cloreto de ferro (III) (**IV.11**, 3). II) Ensaio da solução de sulfato de ferro (II) (**IV.11**, 4). III) Ensaio da solução de acetato de uranilo (**IV.11**, 11). (IV) Ensaio de cloreto de titânio (IV) (**IV.11**, 9).

Hexacianoferrato (III). I) Ensaio da solução de sulfato de ferro (II) (**IV.12**, 3). II) Ensaio da solução de cloreto de ferro (III) (**IV.12**, 4).

Tiocianato. I) Ensaio da solução de cloreto de ferro (III); cor eliminada por solução de $HgCl_2$ ou solução de NaF, mas não por HCl diluído (**IV.10**, 6). II) Ensaio da solução de nitrato de cobalto (**IV.10**, 9). III) Ensaio de sulfato de cobre – piridina (**IV.10**, 11).

Acetato. I) Ação do etanol ou álcool isoamílico e H_2SO_4 concentrado (**IV.35**, 3), ensaio da solução de $AgNO_3$ (**IV.35**, 4) e ensaio da solução de $FeCl_3$ (**IV.35**, 6). II) Ensaio de óxido de cacodilo (**IV.35**, 7). III) Ensaio do índigo (**IV.35**, 9).

Formiato. I) Ensaio da solução de cloreto de mercúrio (II) (**IV.36, 7**) ou ensaio da solução de $AgNO_3$ (**IV.36**, 4) e ensaio da solução de $FeCl_3$ (**IV.36**, 6). III) Ensaio de formiato de mercúrio (II) (**IV.36**, 8).

Oxalato. I) Precipitação imediata com solução de $CaCl_2$ em solução neutra; o precipitado se descora com solução diluída de $KMnO_4$ (**IV.37**, 3, 4). II) Ensaio de resorcinol (**IV.37**, 5).

Tartarato. I) Ensaio de resorcinol (**IV.38**, 6). II) Ensaio de hidróxido de cobre (**IV.38**, 7).

Citrato. I) Ensaio de Deniges (**IV.39**, 5). II) Ensaio da solução de acetato de cádmio (**IV.39**, 4) e resultados negativos com ensaio de resorcinol e hidróxido de cobre (**IV.38**, 6, 7).

Salicilato. I) Coloração violeta com solução de $FeCl_3$, desaparecendo pela ação de ácidos minerais (**IV.40**, 5) e ensaio da cal sodada (**IV.40**, 7). II) Ensaio do "óleo de gaultéria" (**IV.40**, 2).

Benzoato. I) Precipitado de cor laranja amarelada com solução de $FeCl_3$, solúvel em HCl diluído,com precipitação de ácido benzóico (**IV.41**, 5). II) Ensaio de H_2SO_4 diluído (**IV.41**, 2), e não se precipita com solução de $BaCl_2$ em solução neutra.

Succinato. I) Precipitado marrom-claro com solução de $FeCl_3$, solúvel em HCl diluído, mas não ocorre precipitação de ácido (**IV.42**, 3). II) Ensaio de fluoresceína (**IV.42**, 6).

VI

SEMIMICROANÁLISE QUALITATIVA INORGÂNICA

VI.1 INTRODUÇÃO. Considera-se que o estudante já esteja familiarizado com as operações (ensaios de ignição, de maçarico de sopro, da chama, da pérola de bórax, precipitação, filtração, evaporação etc.) apresentadas nas Seções **II.1** a **II.3**. Uma descrição minuciosa da aparelhagem e operações semimicroanalíticas é feita na Seção **II.4**, para proporcionar ao estudante uma informação geral dessa técnica. A fim de assegurar uma experiência prática inicial, a seguinte seqüência de instrução deve ser mantida. As reações são normalmente conduzidas em tubos de ensaio de 4 ml ou em tubos de centrífuga de 3 ml, a menos que sejam estabelecidas outras instruções. As soluções empregadas no ensaio para catíons ou aníons contêm 10 mg de catíon ou aníon por ml. Com a finalidade de facilitar os cálculos, pode-se considerar que uma gota tem um volume de 0,05 ml; isso ajudará nos cálculos aproximados dos volumes requeridos na adição de excesso de reagentes etc.

Para os catíons, deve ser estudado um número limitado de reações preliminares inicialmente, seguido de análise de uma mistura ou solução, contendo um ou vários elementos de cada grupo. Isso dará maior experiência nas operações de rotina de semimicroanálise e também prática no início da utilização das tabelas de separação de grupos. Deve-se prestar atenção especial a:

I) exatas condições experimentais da reação;

II) cor e características físicas (por exemplo, se cristalina, amorfa ou gelatinosa) de cada precipitado;

III) solubilidade de cada precipitado em excesso de precipitante ou em soluções de outros reagentes.

VI.2 ESTUDO DAS REAÇÕES DOS CATÍONS E ANÍONS EM ESCALA SEMIMICRO. Antes de tentar analisar amostras desconhecidas com técnicas semimicro, é preferível estudar, em escala semimicro, algumas das reações de catíons e aníons descritas nos capítulos III e IV. Para ilustrar a maneira pela qual as reações simples devem ser conduzidas, serão examinados alguns exemplos.

Reações de íons chumbo, Pb^{2+}

1. *Ácido clorídrico diluído.* Coloque 2 gotas da solução de teste num tubo de centrífuga de 3 ml e adicione 2-3 gotas de HCl diluído. Observe a cor e as características do precipitado. Centrifugue a mistura, balanceando o tubo com um outro semelhante contendo um volume de água aproximadamente igual. Remova o líquido sobrenadante, denominado centrifugado, por meio de um conta-gotas capilar, para outro tubo e teste com 1 gota de HCl diluído para assegurar a completa precipitação: se assim for, rejeite a solução. Trate o precipitado, comumente chamado resíduo, com 2 gotas de água, agite e centrifugue; rejeite a solução, denominada lavagem. Adicione 5-6 gotas de água ao resíduo lavado, agite e coloque o tubo no suporte do banho-maria fervendo. Agite freqüentemente, enquanto aquece. Observe que o precipitado se dissolve completamente. Esfrie a solução límpida em água corrente fria; observe que há separação de cristais incolores de $PbCl_2$.

2. *Ácido sulfúrico diluído.* A 2 gotas da solução de teste num tubo de centrífuga de 3 ml ou tubo de ensaio de 4 ml, adicione 2-3 gotas de ácido sulfúrico diluído. Centrifugue; remova o centrifugado e teste para a precipitação completa com 1 gota de ácido sulfúrico diluído. Lave o precipitado com 2-3 gotas de água, centrifugue e rejeite a lavagem. Introduza, então, 2-3 gotas de solução de acetato de amônio e agite: a preparação dissolver-se-á.

3. *Solução de cromato de potássio.* Trate 2 gotas da solução de teste com 1-2 gotas de solução de K_2CrO_4. Observe a formação de um precipitado amarelo. Centrifugue e lave. Adicione 2 gotas de ácido acético diluído ao precipitado e agite; observe que o precipitado não se dissolve.

Os exemplos acima deveriam ser suficientes para dar uma visão geral de como as várias reações devem processar-se. Nas reações envolvendo a passagem de gás sulfídrico por uma solução, deve-se usar o aparelho indicado na Fig. II.27.

Devem ser analisadas as reações seguintes:

CATÍONS

Pb^{2+}	Seção **III.4**, reações 1, 5, 6, 7, 16a.
Hg_2^{2+}	Seção **III.5**, reações 1, 3, 10.
Ag^+	Seção **III.6**, reações 1, 5, 6, 12.
Hg^{2+}	Seção **III.8**, reações 1, 3, 6, 11.
Bi^{3+}	Seção **III.9**, reações 1, 2, 6, 7, 11.
Cu^{2+}	Seção **III.10**, reações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 14.
Cd^{2+}	Seção **III.11**, reações 1, 2, 4, 9.
As^{3+}	Seção **III.12**, reações 1, 2, 3.
As^{5+}	Seção **III.13**, reações 1, 2, 3, 4.
Sb^{3+}	Seção **III.15**, reações 1, 2, 8.
Sb^{5+}	Seção **III.16**, reações 1, 2, 4.
Sn^{2+}	Seção **III.18**, reações 1, 2, 3.
Sn^{4+}	Seção **III.19**, reações 1, 3, 4.
Fe^{2+}	Seção **III.21**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9.
Fe^{3+}	Seção **III.22**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11.

Al^{3+} Seção **III.23**, reações 1, 2, 3, 7, 11.
Cr^{3+} Seção **III.24**, reações 1, 2, 4, 7a, 8b, 9.
Co^{2+} Seção **III.26**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10b.
Ni^{2+} Seção **III.27**, reações 1, 2, 3, 8, 11b.
Mn^{2+} Seção **III.28**, reações 1, 2, 3, 6, 7, 11b.
Zn^{2+} Seção **III.29**, reações 1, 2, 3, 6, 8, 9, 11, 13.
Ba^{2+} Seção **III.31**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 10.
Sr^{2+} Seção **III.32**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 9.
Ca^{2+} Seção **III.33**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 7, 12.
Mg^{2+} Seção **III.35**, reações 1, 2, 3, 5, 7, 8, 11.
K^{+} Seção **III.36**, reações 1, 2, 7.
Na^{+} Seção **III.37**, reações 1 (ou 3), 4.
NH_4^{+} Seção **III.38**, reações 1, 2, 3, 7, 10.

ANÍONS

CO_3^{2-} Seção **IV.2**, reações 1, 2.
HCO_3^{-} Seção **IV.3**, reações 1, 2, 3.
SO_3^{2-} Seção **IV.4**, reações 1, 2, 4, 5, 8, 9.
$S_2O_3^{2-}$ Seção **IV.5**, reações 1, 2, 4, 6, 8.
S^{2-} Seção **IV.6**, reações 1, 2, 3, 5, 6.
NO_2^{-} Seção **IV.7**, reações 1, 2, 7, 10.
CN^{-} Seção **IV.8**, reações 1, 2, 3, 4, 6.
SCN^{-} Seção **IV.10**, reações 1, 2, 3, 6, 8.
Cl^{-} Seção **IV.14**, reações 1, 2, 3.
Br^{-} Seção **IV.15**, reações 1, 2, 5, 8.
I^{-} Seção **IV.16**, reações 1, 2, 4, 7, 9.
F^{-} Seção **IV.17**, reações 1, 2, 6.
NO_3^{-} Seção **IV.18**, reações 1, 2, 3, 4.
ClO_3^{-} Seção **IV.19**, reações 1, 2, 3, 6, 7, 10.
$B_4O_7^{2-}$ Seção **IV.23**, reações 1, 2, 3, 8.
SO_4^{2-} Seção **IV.24**, reações 1, 2, 5, 6.
PO_4^{3-} Seção **IV.28**, reações 1, 3, 4, 5, 6.
CrO_4^{2-} Seção **IV.33**, reações 1, 2, 3, 5, 6.
CH_3COO^{-} Seção **IV.35**, reações 1, 2, 3, 4, 6.
$(COO)_2^{2-}$ Seção **IV.37**, reações 1, 2, 3, 4, 5.

Observe que nem todos os aníons, descritos no capítulo IV, estão incluídos nesta relação.

VI.3 ANÁLISE SISTEMÁTICA EM ESCALA SEMIMICRO. CONSIDERAÇÕES GERAIS. O objetivo da análise qualitativa sistemática em escala semimicro é não só detectar os constituintes de uma dada mistura, como também é igualmente importante determinar as quantidades relativas aproximadas de cada componente. Para este propósito, cerca de 0,2 g de material é geralmente empregado para a análise. As quantidades relativas dos vários precipitados darão uma idéia aproximada das proporções dos constituintes presentes.

A análise sistemática em escala semimicro é conduzida de acordo com os seguintes estágios.

1. **Análise preliminar da amostra sólida.** Inclui análise preliminar por via seca, exame dos produtos voláteis com solução de hidróxido de sódio (para amônio) e com ácido sulfúrico concentrado e diluído (certos aníons). Neste estágio, também se realiza um ensaio preliminar para nitrato e/ou nitrito.

2. **Ensaio para aníons em solução.** Inclui a preparação de um "extrato de soda", seguido de ensaios sistemáticos. Estes, por sua vez, podem tornar-se conclusivos, utilizando os testes confirmatórios.

3. **Ensaio para catíons em solução.** A amostra deve ser inicialmente dissolvida e só então submetida aos ensaios preliminares e separações. Finalmente, a presença de cada catíon deve ser confirmada por reações adequadas.

Observe que a ordem aqui é reversa, isto é, os aníons são testados primeiro, seguidos de ensaios para os catíons. A experiência demonstrou que, uma vez concluídos os ensaios preliminares, temos uma considerável quantidade de informações sobre a presença ou ausência de certos aníons, sendo conveniente prosseguir os testes para aníons neste estágio, sempre tendo em mente os resultados obtidos nos ensaios preliminares. Segue-se a análise sistemática para os catíons, baseada ainda na separação de cada catíon individual, como em macroanálise, e nos ensaios específicos conduzidos após a separação dos catíons.

VI.4 ENSAIOS PRELIMINARES EM ESCALA SEMIMICRO. Na maioria dos casos, as amostras submetidas à análise são sólidas. Os ensaios preliminares (1-8), descritos nesta seção, devem ser conduzidos com amostras sólidas. Se a amostra for líquida (por exemplo, uma solução), tais testes podem ser ignorados, embora os testes 3-8, com pequenas modificações, possam ser úteis mesmo para tais amostras. Os ensaios preliminares a serem conduzidos com amostras líquidas são descritos no teste 9.

O teste para *aparência* (Seção **V.2**, 1) não será descrito novamente; é útil, no entanto, conduzir tal ensaio com uma lupa ou um microscópio, como previsto.

1. **Aquecimento em tubo de ensaio.** Coloque cerca de 5 mg da substância num tubo de ensaio seco (70 × 4-5 mm), de tal modo que nenhuma partícula permaneça aderida às paredes, e aqueça cautelosamente com um queimador semimicro; o tubo deve ser mantido numa posição quase horizontal. Eleve a temperatura gradualmente e observe qualquer modificação que venha a ocorrer.

Os resultados deste ensaio são resumidos na Tabela VI.1.

Tabela VI.1 Tabela de aquecimento

Observação	Inferência
a) Desprendimento de gás ou vapor.	
1. Desprendimento de vapor; teste com papel de tornassol.	Compostos com água de cristalização (freqüentemente acompanhados de mudança de coloração), sais de amônio, sais ácidos e hidróxidos.
O vapor é alcalino.	Sais de amônio
O vapor é ácido.	Sais facilmente decompostos de ácidos fortes.
2. Desprendimento de oxigênio (reacende uma lasca de madeira incandescente).	Nitratos, cloratos e certos óxidos.

Tabela VI.1 Tabela de aquecimento (continuação)

Observação	Inferência
3. Óxido de dinitrogênio (reacende uma lasca de madeira incandescente) e desprendimento de vapores.	Nitrato de amônio ou nitráto misturado com um sal de amônio.
4. Fumaça marrom-escura ou avermelhada (óxidos de nitrogênio); reação ácida.	Nitratos ou nitritos de metais pesados.
5. Desprendimento de dióxido de carbono (turvação da água de cal).	Carbonatos ou hidrogenocarbonatos.
6. Desprendimento de amônia (torna vermelho o papel azul de tornassol).	Sais de amônio.
7. Desprendimento de dióxido de enxofre (odor de enxofre queimado; torna verde o papel de dicromato de potássio; descora a solução de fucsina).	Sulfitos e hidrogenossulfitos; tiossulfatos; certos sulfatos.
8. Desprendimento de gás sulfídrico (odor de ovos podres; torna preto o papel de acetato de chumbo, ou amarelo o papel de acetato de cádmio).	Sulfetos hidratados ou sulfetos na presença de água.
9. Desprendimento de cloro (gás verde amarelado; embranquece o papel de tornassol; torna azul o papel de iodeto de potássio-amido); muito venenoso.	Cloretos instáveis, por exemplo, de cobre; cloretos na presença de agentes oxidantes.
10. Desprendimento de bromo (vapor marrom avermelhado; odor penetrante; torna vermelho o papel de fluoresceína).	Brometos instáveis, brometos na presença de agentes oxidantes.
11. Desprendimento de iodo (vapor violeta, condensando-se em cristais pretos).	Iodo livre e certos iodetos.
b) Formação de um sublimado.	
1. Sublimado branco.*	Sais de amônio e mercúrio; As_2O_3; Sb_2O_2.
2. Sublimado cinza, glóbulos por atrito.	Hg
3. Sublimado cinza-aço: odor de alho.	As
4. Sublimado amarelo.	S (funde por aquecimento), As_2S_3, HgI_2 (vermelho, quando sofre atrito com bastão de vidro).

* Se houver formação de um sublimado branco, aqueça num tubo de calcinação com quatro vezes o volume de Na_2CO_3 anidro e um pouco de KCN. Um espelho cinza, conversível em glóbulos por atrito com bastão de vidro, indica Hg (**cuidado**: o vapor de Hg é muito venenoso); um espelho preto acastanhado, dando um sublimado branco e um odor de alho, quando aquecido num tubo largo, indica As; a amônia desprendida, no teste com papel de nitrato de mercúrio (I), indica sais de amônio.

2. **Reduções com carvão vegetal.** *a*) Aqueça um pouco da substância (digamos 2-3 mg) numa pequena cavidade feita num bloco de carvão na chama de um maçarico. Avalie os resultados com a ajuda da Tabela VI.2.

Tabela VI.2 Reduções com carvão vegetal

Observação	Inferência
1. A substância crepita.	Sais cristalinos, por exemplo, NaCl, KCl.
2. A substância deflagra.	Agentes oxidantes, por exemplo, nitratos, nitritos e cloratos.
3. A substância é infusível ou incandescente, ou forma uma incrustação sobre o carvão.	Aplicar o teste *b*, a seguir.

b) Misture a substância (3-5 mg) com o dobro do seu volume de carbonato de sódio anidro, coloque numa cavidade feita num bloco de carvão e aqueça na chama redutora do maçarico. Avalie os resultados com o auxílio da Tabela VI.3.

Tabela VI.3 Reduções com carvão vegetal na presença de soda

Observação	Inferência
1. Incrustação sem metal:	
Branca, amarela quando quente.	ZnO.
Branca, odor de alho.	As_2O_3.
Marrom.	CdO.
2. Incrustação com metal:	
Incrustação branca; metal quebradiço.	Sb.
Incrustação amarela; metal quebradiço.	Bi.
Incrustação amarela; metal cinza e macio; marca o papel.	Pb.
3. Metal sem incrustação:	
Partículas metálicas cinzas, atraídas por ímã.	Fe, Ni, Co.
Pequenas pérolas maleáveis.	Ag e Sn (branco); Cu (flocos vermelhos).

3. **Ensaio da chama.** Coloque 2-3 mg da substância numa cavidade de uma placa de toque, umedeça com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado e introduza um pouco da substância, presa num fio de platina, na base da chama não-luminosa de um queimador semimicro. Como alternativa, mergulhe o fio de platina em ácido clorídrico concentrado, contido na cavidade de uma placa de toque, e então na substância; esta adere, em quantidade suficiente, ao fio de platina para permitir a realização do ensaio. Todas as possibilidades estão indicadas na Tabela VI.4.

Tabela VI.4 Ensaio da chama

Observação	Inferência
Chama persistente amarelo-dourada.	Na.
Chama violeta (lilás), aparece carmesim através do vidro de azul de cobalto.	K.
Chama vermelho-tijolo (vermelha amarelada).	Ca.
Chama carmesim.	Sr.
Chama verde amarelada.	Ba.
Chama azul-pálida (o fio é corroído lentamente).	Pb, As, Sb, Bi, Cu.

A chama de sódio mascara a de outros elementos, por exemplo, a do potássio. As misturas podem ser prontamente detectadas com um espectroscópio de visão direta (veja Seção **II.2**, 4). Um método menos sensível é observar a chama através de duas espessuras de vidro de azul de cobalto, onde a cor amarela devida ao sódio é mascarada ou absorvida; o potássio, então, aparece carmesim.

4. **Reações com pérola de bórax.** Faça uma pérola de bórax numa alça de fio de platina, mergulhando o fio quente no bórax e aquecendo até que esteja incolor e transparente. Coloque uma quantidade diminuta da substância em

contato com a pérola quente e aqueça na chama externa ou oxidante. Observe a cor quando a esfera está quente e também quando está fria. Aqueça a esfera na chama interna ou redutora e observe a cor no estado quente e frio. São obtidas esferas coloridas com compostos de cobre, ferro, cromo, manganês, níquel e cobalto; o resultado mais característico é para o cobalto. Os resultados possíveis são mostrados na Tabela VI.5.

Tabela VI.5 Reações com pérola de bórax

Chama oxidante	Chama redutora	Metal
1. Verde quando quente; azul quando fria.	Incolor quando quente; vermelho-opaca quando fria.	Cu.
2. Amarela, quente e fria.	Verde, quente e fria.	Fe.
3. Amarelo-escura quando quente, verde quando fria.	Verde, quente e fria.	Cr.
4. Violeta (ametista), quente e fria.	Incolor, quente e fria.	Mn.
5. Azul, quente e fria.	Azul, quente e fria.	Co.
6. Marrom avermelhada quando quente.	Cinza quando fria.	Ni.

5. **Ensaio para íons amônio.** Misture 4-5 mg da substância com cerca de 0,2 ml (digamos, 4-5 gotas) de solução de hidróxido de sódio num tubo de ensaio semimicro, introduza um tubo de filtro pirex, contendo uma tira de papel vermelho de tornassol e coloque o tubo de ensaio (Fig. II,30*a*) suspenso no aparelho de banho-maria (Fig. II.23). O desprendimento de amônia, detectada por sua ação sobre o papel, indica a presença de um sal de amônio.

Pode ser usado também um papel de filtro umedecido com solução de nitrato de mercúrio (I); o papel é enegrecido pela amônia. O reagente nitrato de mercúrio (I) contém um excesso de ácido nítrico livre, sendo conveniente, portanto, adicionar uma solução de carbonato de sódio gota a gota, com agitação, a cerca de 1 ml de solução de nitrato de mercúrio (I) até que se produza um ligeiro precipitado permanente. A solução é centrifugada e o centrifugado é empregado para a preparação de papel de nitrato de mercúrio (I).

Como alternativa, pode ser usado papel de reação à gota, tratado com 2-3 gotas de solução de ácido tânico a 5% e 2-3 gotas de solução de nitrato de prata a 20%; o papel é enegrecido pela amônia.

Nota. O hidróxido de sódio é uma substância perigosa por sua ação destrutiva sobre os olhos. Deve-se tomar grande cuidado para que o tubo de ensaio, contendo a solução quente de hidróxido de sódio, seja dirigido para longe dos olhos do observador e das pessoas próximas. A solução, quando aquecida diretamente, tem tendência a "salpicar".

6. **Ensaio para nitrato (e/ou nitrito).** Se houver amônio, transfira a solução da reação 5, com o auxílio de 0,5 ml de água, para um tubo de ensaio semimicro (ou cadinho), adicione 0,5 ml de solução de hidróxido de sódio e evapore até reduzir a 0,2 ml; este tratamento decompõe completamente o sal de amônio. Transfira o resíduo para um tubo de ensaio semimicro, enxágüe o recipiente com 0,5 ml de solução de hidróxido de sódio e adicione-a ao

conteúdo do tubo de ensaio. Adicione então 10 mg da liga de Devarda (ou alumínio em pó ou em lâminas finas), introduza um tubo de filtro pirex provido de um tampão livre de algodão na extremidade inferior e contendo uma tira de papel vermelho de tornassol ou de nitrato de mercúrio (I) (Fig. II.30*a*) e coloque o tubo de ensaio suspenso no banho-maria. Ocorrendo a formação de espuma, remova o aparelho do banho-maria até que a reação violenta seja reduzida.

Se o amônio estiver ausente, adicione cerca de 10 mg de liga de Devarda (ou alumínio em pó em lâminas finas) e 0,2-0,3 ml de solução de hidróxido de sódio à mistura de reação proveniente do teste 5, introduza o tubo de filtro contendo o papel reagente e proceda como acima.

Se houver desprendimento de amônia, detectada por sua ação sobre o papel vermelho de tornassol ou de nitrato de mercúrio (I), indica a presença de um nitrato ou nitrito. Os nitritos também serão detectados na reação com ácido sulfúrico diluído (veja reação 7). Se o nitrito estiver ausente, fica estabelecida a presença de nitrato.

É preciso lembrar que tanto o ensaio com o papel de nitrato de mercúrio (I) como o com ácido tânico—nitrato de prata não são aplicáveis na presença de arsenitos. Estes são reduzidos, sob as condições acima, a arsina, que também escurece os papéis de teste.

Nota. Os perigos ligados ao aquecimento de soluções com hidróxido de sódio devem ser enfatizados aqui novamente (veja nota da reação 5).

7. **Ação do ácido sulfúrico diluído.** Trate 5-10 mg da substância num tubo de ensaio semimicro com cerca de 0,3-0,5 mg de ácido sulfúrico M e observe se qualquer reação ocorre a frio (indicada na Tabela VI.6 por *F*). Aqueça a mistura em banho-maria e observe o efeito produzido. Os resultados possíveis são relacionados na Tabela VI.6.

Tabela VI.6 Ensaio com ácido sulfúrico diluído

Observação	Inferência
1. Desprendimento de gás incolor com efervescência; gás inodoro, produzindo turbidez quando passado em água de cal (Fig. II.30). (*F*)	CO_2 de carbonato ou bicarbonato.
2. Desprendimento de fumos nitrosos; reconhecidos pela cor marrom avermelhada e odor. (*F*)	NO_2 de nitrito.
3. Desprendimento de gás verde amarelado; odor sufocante, avermelha e branqueia o papel de tornassol, torna azul o papel de KI—amido; muito venenoso. (*F*)	Cl_2 de hipoclorito.
4. Desprendimento de gás incolor com odor sufocante; torna verde o papel de filtro umedecido com solução de $K_2Cr_2O_7$; descora a solução de fucsina.	SO_2 de sulfito.
5. Desprendimento de gás incolor; dá os testes acima para o SO_2; deposita-se enxofre na solução.	SO_2 e S de tiossulfato.
6. Desprendimento de gás incolor; odor de ovos podres; escurece o papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo; torna amarelo o papel de acetato de cádmio.	H_2S de sulfeto. *
7. Odor de vinagre.	CH_3COOH de acetato.
8. Desprendimento de gás incolor; reacende uma lasca de madeira incandescente.	O_2 de peróxidos ou peroxissais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

Tabela VI.6 Ensaio com ácido sulfúrico diluído (continuação)

Observação	Inferência
9. Desprendimento de gás incolor; odor de amêndoas amargas, ** altamente venenoso.	HCN de cianeto ou de hexacianoferratos (II) ou (III) solúveis.
10. Por ebulição, forma-se uma solução amarela e desprendimento de SO_2 (descora a solução de fucsina).	SO_2 de tiocianato.

* Muitos sulfetos, especialmente os naturais, não são afetados pelo H_2SO_4 diluído; alguma quantidade de H_2S é desprendida por aquecimento só com HCl concentrado ou com um pouco de estanho.

** Se houver suspeita da presença de cianeto, aqueça suavemente (banho-maria) 5 mg da mistura com 5 gotas de H_2SO_4 M num tubo de ensaio semimicro, sobre o qual se coloca uma tira de papel de filtro umedecido no centro com uma gota de solução diluída de NaOH. Após 2 minutos, trate a gota no papel com 1 gota de solução de $FeSO_4$, aqueça e adicione 1-2 gotas de HCl 2M. A cor azul indica a presença de cianeto. Para outro teste, veja Seção IV.8, reação 1. O cianeto de mercúrio (II) é atacado lentamente.

8. Ação do ácido sulfúrico concentrado. Trate 5-10 mg da substância num tubo de ensaio semimicro com 0,3-0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se não ocorrer reação a frio, coloque o tubo de ensaio suspenso no banho-maria. (Se houver suspeita da presença de clorato proveniente da redução preliminar feita no pedaço de carvão, não use mais que 5 mg para este teste, pois pode provocar uma explosão por aquecimento.)

Se a substância reagiu com ácido sulfúrico diluído, a adição do ácido concentrado pode ocasionar uma reação violenta com rápido desprendimento de gás, que pode ser acompanhada de um fino borrifo de ácido. Em tal caso, é melhor adicionar ácido sulfúrico diluído (M), com um conta-gotas capilar, à outra porção da substância, até que cesse a reação e, então, adicionar 1 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Os resultados são resumidos na Tabela VI.7.

Tabela VI.7 Ensaio com ácido sulfúrico concentrado

Observação	Inferência
1. Desprendimento de gás incolor com odor penetrante que forma fumos no ar; fumos brancos de NH_4Cl em contato com o bastão de vidro umedecido com solução de NH_3 concentrada; Cl_2 desprendido por adição de MnO_2 (avermelha e então branqueia o papel de tornassol).	HCl de cloreto.
2. Desprendimento de gás com odor penetrante, cor avermelhada, formando fumos no ar úmido; a adição de MnO_2 aumenta a quantidade de fumos vermelhos com odor de Br_2 (os fumos colorem o papel de filtro umedecido com solução vermelha de fluoresceína).	HBr e Br_2 de brometo.
3. Desprendimento de vapores de cor violeta, seguidos de fumos ácidos penetrantes e freqüentemente SO_2 e mesmo H_2S.	HI e I_2 de iodeto.
4. Desprendimento de gás amarelo a frio com odor característico; explosões ou ruído de estalos por aquecimento suave (PERIGO).	ClO_2 de clorato.

Tabela VI.7 Ensaio com ácido sulfúrico concentrado (continuação)

Observação	Inferência
5. Aparência "oleosa" do tubo a frio; aquecendo, desprende-se gás penetrante que corrói o vidro; se um bastão de vidro for introduzido no vapor, deposita-se sobre ele um precipitado gelatinoso de sílica hidratada.	HF de fluoreto.
6. Desprendimento de fumos ácidos penetrantes, freqüentemente coloridos de marrom pelo NO_2; a cor torna-se densa pela adição de aparas de cobre (se nitritos estão ausentes).	HNO_3 e NO_2 de nitrato.
7. Cor amarela a frio; por aquecimento, reação vigorosa, COS (queima com chama azul), SO_2 (descora a solução de fucsina) e S livre são produzidos.	COS, SO_2 e S de tiocianato.
8. Desprendimento de gás incolor; queima com chama azul, * não carboniza (MUITO VENENOSO).	CO de formiato.
9. Desprendimento de gás incolor; turva a água de cal e também pode queimar com chama azul; não escurece.	CO e CO_2 de oxalato.

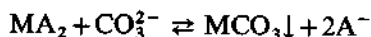
* A lasca de madeira em combustão deve ser introduzida no tubo. Provocar chama na boca do tubo não produz a combustão do gás, devido à sua diluição com ar no tubo.

9. **Ensaios de amostras líquidas (soluções).** Se um líquido é fornecido para análise, proceda como se segue:

1. Observe a cor, odor e qualquer propriedade física especial.
2. Teste sua reação ao papel de tornassol (ou teste equivalente).
   a) A solução é neutra: ácidos livres, bases livres, sais ácidos e sais que dão reação ácida ou alcalina, devido à hidrólise, estão ausentes.
   b) A solução tem reação alcalina: isso pode ser decorrente dos hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, e dos carbonatos, sulfetos, hipocloritos e peróxidos dos metais alcalinos etc.
   c) A solução tem reação ácida: isso pode ser devido a ácidos livres, sais ácidos, sais que dão reação ácida por causa da hidrólise, ou devido a uma solução de sais em ácidos.
3. Evapore uma parte do líquido à secura, em banho-maria (use um cadinho de 5 ou 8 ml e coloque-o num dos orifícios do aparelho de banho-maria); cautelosamente, cheire os vapores desprendidos a intervalos regulares. Se houver, por exemplo, um resíduo sólido, analise-o como foi explicado acima para uma substância sólida. Caso resultar um líquido, evapore cuidadosamente sobre uma tela metálica na capela; o resíduo sólido deve, então, ser analisado da maneira habitual. Não se obtendo nenhum resíduo, o líquido original consiste em certas substâncias voláteis que podem ser água ou água contendo certos gases ou substâncias voláteis, tais como CO_2, NH_3, SO_2, H_2S, HCl, HBr, HI, H_2O_2, ou $(NH_4)_2CO_3$, todos os quais podem ser prontamente detectados por ensaios especiais. É melhor neutralizar com carbonatos de sódio e testar para aníons.

VI.5 ENSAIOS PARA ANÍONS EM SOLUÇÃO EM ESCALA SEMIMICRO. Os ensaios preliminares 7 e 8 com ácido sulfúrico diluído e com ácido sulfúrico concentrado devem ter fornecido informações úteis acerca de muitos aníons presentes. Para se obter uma informação minuciosa, é necessário ter uma solução contendo todos (ou a maioria) os aníons livres

de íons de metais pesados. Para maior facilidade, é melhor ferver a substância com solução concentrada de carbonato de sódio; ocorre decomposição dupla (ou parcial ou completa) com formação de carbonatos insolúveis [1] dos metais (que não sejam os de metais alcalinos) e de sais de sódio solúveis dos aníons, que passam para a solução. Assim, se a substância desconhecida for o sal de um metal divalente M e um ácido HA, a seguinte reação ocorrerá:

$$MA_2 + CO_3^{2-} \rightleftarrows MCO_3\downarrow + 2A^-$$

Os íons sódio acompanharão o aníon A^- na solução.

Preparação da solução para os ensaios de aníons. Use carbonato de sódio (livre de sulfato e cloreto). Ferva 200 mg da substância ou mistura, finamente dividida, com 2,5 ml de uma solução saturada de carbonato de sódio (preparada a partir de 0,4 g de carbonato de sódio anidro e 2,5 ml de água destilada), por 5-10 minutos, num frasco cônico de 10 ml com um funil na boca para reduzir a perda por evaporação. Transfira, com a ajuda de cerca de 0,5 ml de água, para um tubo de ensaio semimicro de 4 ml e centrifugue. Remova o centrifugado para outro tubo de ensaio: adicione 1 ml de água destilada ao resíduo, agite e adicione a água límpida de lavagem ao centrifugado original; o volume total deve ser 3-4 ml. Se não há precipitado formado, a solução é virtualmente livre de íons de metais pesados; mantenha este fato em mente para os subseqüentes ensaios para catíons.

Use o extrato de soda para efetuar os ensaios seguintes.

1. **Ensaio de sulfato.** A 5 gotas do extrato de soda num tubo de ensaio de 4 ml, adicione ácido clorídrico diluído até acidificar a solução (teste com papel de tornassol) e, então, adicione 3 gotas em excesso. Coloque no banho-maria por 5 minutos para expelir completamente o dióxido de carbono e, então, adicione 2-3 gotas de solução de cloreto de bário. Um precipitado branco ($BaSO_4$) indica a presença de sulfato.

2. **Ensaio para agentes redutores.** Acidifique 5 gotas do extrato de soda com ácido sulfúrico diluído e adicione 3 gotas de ácido sulfúrico diluído em excesso. Adicione 2-3 gotas de solução de permanganato de potássio diluído (preparada pela diluição de 1 gota de $KMnO_4$ 0,02M com 4 gotas de água; misture bem). O descoramento da solução de permanganato indica a presença de um ou mais dos seguintes aníons redutores: sulfito, tiossulfato, sulfeto, nitrito, brometo, iodeto e arsenito. Se o permanganato não for descorado, coloque o tubo no banho-maria por vários minutos e observe os resultados. Se o reagente for descorado somente por aquecimento, isso indica a presença de oxalato. Um ensaio negativo indica a ausência dos aníons acima mencionados.

3. **Ensaio para agentes oxidantes.** Acidifique 5 gotas do extrato de soda cautelosamente com ácido clorídrico concentrado e adicione 2 gotas em excesso e 3-5 gotas do reagente cloreto de manganês (II). Coloque no banho-maria por 1 minuto. Uma coloração marrom (ou preta) indica a presença de nitrato, nitrito, clorato ou cromato. Um teste negativo indica a ausência dos aníons oxidantes acima mencionados, exceto para pequenas quantidades de nitratos ou nitritos. Se forem encontrados aníons redutores, o teste não será conclusivo.

---

1. Certos carbonatos, formados no início, são convertidos em carbonatos básicos insolúveis ou em hidróxidos.

Nota. O reagente consiste numa solução saturada de cloreto de manganês (II), $MnCl_2.4H_2O$, em ácido clorídrico concentrado. Sua ação depende da sua conversão, mesmo por agentes oxidantes suaves, em íon complexo $[MnCl_5]^{2-}$, de coloração marrom-escura, no qual o manganês é trivalente.

4. **Ensaio com solução de nitrato de prata.** Os sulfetos, cianetos e sulfitos interferem nos ensaios com solução de nitrato de prata; por isso, se qualquer um desses aníons foi detectado no ensaio preliminar com ácido sulfúrico diluído, deve ser removido da seguinte maneira: acidifique 1 ml de extrato de soda com ácido acético diluído (use papel de tornassol) e ferva suavemente num pequeno matraz ou cadinho, na capela, para expelir H_2S, HCN ou SO_2 (1-2 minutos). É importante que a solução seja homogeneamente ácida. Centrifugue, se necessário, e deixe esfriar. Se o volume foi reduzido consideravelmente, adicione água para restaurar o volume original.

Faça uma separação com essa solução, ou (se S^{2-}, CN^- e SO_3^{2-} estão ausentes) com o extrato de soda, de acordo com o esquema traçado na Tabela VI.8.

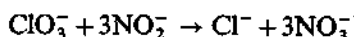
Tabela VI.8 Separação de certos aníons com $AgNO_3$. Acidifique 1,0 ml da solução cuidadosamente com HNO_3 diluído (use papel de tornassol). Determine o volume total da solução acidificada com o auxílio de uma pequena proveta ou pipeta graduada de 2 ml; adicione um décimo do volume de HNO_3 concentrado e agite por 10-15 segundos. Adicione, então, algumas gotas de solução de $AgNO_3$ com agitação. Havendo a formação de um precipitado, coloque o tubo de ensaio ou de centrífuga num banho-maria e adicione solução de $AgNO_3$ lentamente e com agitação até a completa precipitação. Centrifugue e lave com algumas gotas de HNO_3 M.

Resíduo	**Centrifugado**
AgCl, branco. AgBr, amarelo-pálido. AgI, amarelo. (AgSCN, branco.) (1).	Adicione 3-4 gotas de solução de $AgNO_3$ e 1-2 gotas de solução de KNO_2 a 50% (preparada com reagente analítico sólido) e agite. Se houver a formação de um precipitado branco (de AgCl), indica a presença de clorato: continue a adição de solução de $NaNO_2$ gota a gota até a precipitação completa (se não houver formação de precipitado, não adicione mais solução de $NaNO_2$). Centrifugue, se necessário, e lave com 2 gotas de HNO_3 2M (2).

Resíduo	**Centrifugado**
AgCl derivado de $AgClO_3$.	Adicione solução de NaOH gota a gota e com agitação vigorosa até que a solução se torne neutra ao papel de tornassol, ou melhor, ligeiramente alcalina ao indicador amarelo de nitrazina (3); adicione, então, 2-3 gotas de ácido acético diluído e 5 gotas de solução de $AgNO_3$. Aqueça a cerca de 80°C no banho-maria (4). Formando-se um precipitado permanente, adicione mais solução de $AgNO_3$, até que a precipitação seja completa. Centrifugue e lave com algumas gotas de água quente.

Resíduo (5)	**Centrifugado**
Ag_3PO_4, amarelo. Ag_3AsO_4, vermelho acastanhado. Ag_3AsO_3, amarelo. $Ag(COO)_2$, branco.	Rejeite.

Notas da Tabela VI.8. 1. A solução de $AgNO_3$ precipita somente AgCl, AgBr e AgI de uma solução de ácido nítrico diluído.
2. O nitrito de sódio reduz o clorato a cloreto:

$$ClO_3^- + 3NO_2^- \rightarrow Cl^- + 3NO_3^-$$

que é, então, precipitado com $AgNO_3$ como AgCl.
3. É essencial que a solução seja neutra ao papel de tornassol ou, no máximo, ligeiramente alcalina; isto será indicado por uma leve opalescência marrom (devida ao Ag_2O), obtida após agitação. Se houver muita separação de óxido de prata marrom, encontraremos dificuldades para redissolvê-lo. É preferível a introdução de 1 gota de indicador amarelo de nitrazina na solução (este indicador cobre a faixa de *p*H de 5,5-7,2 e a variação de cor é do amarelo ao azul). A adição de solução de NaOH prossegue até que a solução apresente uma cor azul-pálida.
4. O acetato de prata é solúvel em água quente e, desta forma, é mantido em solução.
5. Em soluções ligeiramente ácidas com CH_3COOH, os aníons PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-} e $(COO)_2^{2-}$ são precipitados por $AgNO_3$.

Se CrO_4^{2-} estiver presente (solução amarela ou laranja), será reduzido pelo $NaNO_2$ e precipitado, aqui, como $Cr(OH)_3$ verde. O *cromato* pode ser prontamente detectado no extrato de soda, como se segue: acidifique 5 gotas da solução com HNO_3 diluído e esfrie. Adicione 0,3 ml de álcool amílico e 2 gotas de solução de H_2O_2 a 3%. Uma coloração azul (de pentóxido de cromo) na camada orgânica confirma a presença de cromato.

Se houver suspeita da presença de uma mistura de halogenetos, ou de fosfato, arseniato e arsenito, use os métodos de separação dados na Seção **V.18**, 4. Os ensaios confirmatórios para os aníons individuais são apresentados na Seção **VI.6**.

As reações com solução de nitrato de prata destinam-se a orientar a presença de grupos de aníons, e a tabela deve ser interpretada de acordo com as observações feitas nos ensaios preliminares. Os arsenitos, arseniatos e cromatos serão localizados na análise para catíons (Seção **VI.8**).

5. **Ensaios com solução de cloreto de cálcio.** Para os ensaios 5 e 6, o extrato de soda deve ser neutralizado. Para isso, coloque 0,5 ml do extrato de soda num tubo de ebulição semimicro (ou pequeno cadinho) e torne-o ligeiramente ácido com ácido nítrico diluído (use papel de tornassol). Aqueça até a ebulição, durante cerca de 30 segundos, para expelir o dióxido de carbono, deixe esfriar, adicione solução de amônia diluída até se tornar alcalino e ferva durante 30 segundos para expelir o ligeiro excesso de amônia. (Se houver formação de um precipitado durante a neutralização, é devido à presença de sulfetos de arsênio, antimônio, estanho, bem como de sais de bases anfóteras como o chumbo, estanho, alumínio e zinco. Rejeite o precipitado.)

Com a metade dessa solução, siga as orientações da Tabela VI.9; conserve a outra metade para o ensaio 6.

6. **Ensaio com solução de cloreto de ferro (III).** É necessário um reagente neutralizado para este ensaio. Como o reagente de bancada geralmente con-

Tabela VI.9 Separação de certos aníons com $CaCl_2$. Adicione um volume igual de solução de $CaCl_2$ e coloque no banho-maria por 5 minutos. Centrifugue e lave com algumas gotas de água quente.

Resíduo		Centrifugado
Pode conter fluoreto de cálcio, oxalato, fosfato e arseniato. Adicione 1 ml de ácido acético diluído, aqueça em banho-maria por 2-3 minutos e centrifugue.		Rejeite.
Resíduo	**Centrifugado**	
Pode ser oxalato de cálcio e fluoreto de cálcio. Extraia com 1 ml de H_2SO_4, diluído a quente, e centrifugue, se necessário. Trate a solução ou centrifugado quente com 2 gotas de solução 0,004M de $KMnO_4$. Se o permanganato é descorado, indica a presença de oxalato. Se o precipitado não é completamente solúvel em H_2SO_4, teste a substância original para fluoreto pelo ensaio de formação de película de água (Seção **VI.6**).	Adicione solução de NaOH gota a gota até neutralizar (use papel de tornassol ou indicador amarelo de nitrazina). Precipitado branco (às vezes, separando lentamente). Arseniato e/ou fosfato presente. Trate a suspensão ou solução neutra com algumas gotas de solução de $AgNO_3$. Um precipitado amarelo indica fosfato; um precipitado vermelho acastanhado indica arseniato ou arseniato + fosfato.	

tém excesso de ácido livre adicionado durante sua preparação, a fim de produzir uma solução límpida, a precipitação do acetato básico pode ser evitada. Adicione solução diluída de NH_3 gota a gota a 1 ml de solução de $FeCl_3$ de bancada, até que um leve precipitado se forme, e então centrifugue a mistura. O centrifugado límpido é empregado no ensaio.

Trate a outra porção do extrato de soda neutralizado com 5 gotas do reagente.

Uma coloração púrpura avermelhada indica tiossulfato.

Uma coloração marrom avermelhada, dando um precipitado marrom por diluição num tubo de ebulição semimicro, indica acetato.

Um precipitado branco amarelado indica fosfato.

Uma coloração vermelho-sangue, descorada por solução de $HgCl_2$, indica tiocianato.

VI.6 ENSAIOS CONFIRMATÓRIOS PARA ANÍONS EM ESCALA SEMIMICRO. Os ensaios da seção anterior indicarão os aníons presentes. Em geral, estes devem ser comprovados, no mínimo, por um ensaio confirmatório específico. As particularidades experimentais completas serão encontradas no capítulo IV, nas reações dos aníons, cujas referências serão abreviadas como se segue: assim, (**IV.2**, 7) deve ser entendida como Seção **IV.2**, reação 7. Naturalmente, todos perceberão que os testes no capítulo IV se referem a reações em escala macro; o estudante não deve ter dificuldades em reduzi-las à escala semimicro, uma vez que a técnica descrita na Seção **II.4** tenha sido assimilada. Especial atenção deve ser dirigida ao aparelho mostrado na Fig. II.30, que é empregado para testar os gases desprendidos, utilizando papéis reativos e reagentes líquidos. Considera-se que os aníons interferentes estão ausentes ou que foram removidos, como descrito na Seção **VI.7**.

Cloreto. Misture 20 mg[1] da substância com igual peso de MnO_2 e 0,5 ml de H_2SO_4 concentrado e coloque no banho-maria. Há desprendimento de Cl_2 (avermelha e depois branqueia o papel de tornassol e também torna azul o papel de amido – iodeto de potássio) (**IV.14**, 2).

Brometo. Teste de MnO_2 e H_2SO_4 concentrado (como em cloreto). Há desprendimento de Br_2 (**IV.15**, 2), ou dissolva 20 mg da substância em 0,5 ml de água, adicione 5 gotas de HCl diluído, 5 gotas de CCl_4, 2-3 gotas de NaOCl em solução e agite; a camada de CCl_4 adquire a cor marrom avermelhada (**IV.15**, 5).

Iodeto. Ensaio com solução de NaOCl, HCl diluído e CCl_4 (como em brometo); coloração violeta da camada de CCl_4 (**IV.16**, 4).

Fluoreto. Coloque num tubo de ensaio de 4 ml (75 × 10 mm) uma rolha de cortiça provida de um tubo de 8 cm de comprimento e cerca de 3 mm de diâmetro interno: corte uma fenda em forma de V na cortiça. Encaixe o tubo na cortiça de modo que a extremidade inferior fique a 2,5 cm do fundo do tubo de ensaio (veja Fig. V.1). Coloque 15-20 mg da substância e 0,5 ml de H_2SO_4 concentrado no tubo de ensaio, mergulhe o tubo de vidro na água até uma profundidade de cerca de 5 mm, de modo que uma película de água quase feche sua extremidade inferior, introduza-o no tubo de ensaio e coloque no banho-maria. A formação de uma película branca na água confirma a presença de fluoreto (**IV.17**, 1).

O teste de zircônio – alizarina-S (**IV.17**, 6) pode ser usado, se o oxalato estiver ausente e também na ausência de sulfatos, tiossulfatos, nitritos, fosfatos e arseniatos em quantidades maiores que a do fluoreto.

Nitrito. Trate 10-20 mg da substância com 0,5 ml de ácido acético diluído, 10 mg de tiouréia e 3 gotas de solução de $FeCl_3$. Coloração vermelha (**IV.7**, 9).

Nitrato. Teste do anel marrom com solução de $FeSO_4$ e H_2SO_4 concentrado (**IV.18**, 3), desde que os brometos, iodetos, cloratos e nitritos estejam ausentes. I) Dissolva 10-20 mg da substância em 0,5 ml de água. Cautelosamente, adicione 1 ml de H_2SO_4 concentrado, misture e esfrie em água corrente. Incline o tubo e com grande cuidado deixe cerca de 0,5 ml de solução de $FeSO_4$ escorrer lentamente pelas paredes do tubo, de modo que forme uma camada acima do ácido sulfúrico, que é pesado (Fig. VI.1). Observe o anel marrom na junção dos dois líquidos, após 1-2 minutos. II) Dissolva 10-20 mg da substância em 0,5 ml de água e adicione cerca de 1 ml de solução de $FeSO_4$. Incline o tubo e deixe 0,5-1 ml de H_2SO_4 fluir lentamente pelas paredes do tubo, para formar uma camada sob a solução (Fig. VI.1), e após 1-2 minutos observe o anel marrom na interface.

Sulfeto. Trate 10-20 mg da substância com 0,5 ml de H_2SO_4 diluído. Coloque o tubo no banho-maria e teste com papel de acetato de cádmio (**IV.6**, 1).

---

1. Os pesos e volumes dados nos ensaios confirmatórios são muito aproximados e servem para indicar uma escala razoável para as várias operações; são fornecidos apenas para orientar o estudante. Entretanto, podem ser obtidos resultados satisfatórios em uma escala consideravelmente menor.

Sulfito. Trate 10-20 mg da substância com 0,5 ml de H_2SO_4 diluído, coloque o tubo no banho-maria e teste para SO_2 com papel de $K_2Cr_2O_7$ [1] (Fig. II.30*a*) ou com 0,2 ml de solução de fucsina (Fig. II.30*b*) (**IV.4**, 9).

Tiossulfato. Aplique H_2SO_4 diluído sobre o sólido com liberação de SO_2 (mais detalhes de $K_2Cr_2O_7$ em sulfito) e enxofre (**IV.5**, 1).

Sulfato. O ensaio da solução de $BaCl_2$ e HCl diluído é conclusivo.

Uma confirmação posterior é obtida como se segue. Centrifugue a suspensão e remova o líquido sobrenadante. Adicione 1 ml de água, agite, centrifugue e rejeite o centrifugado. Adicione 3-4 gotas de água, agite completamente para produzir uma suspensão bastante uniforme, transfira a suspensão para um pequeno chumaço de algodão num pequeno tubo de calcinação, coloque 2-3 gotas de solução de Na_2CO_3 e aqueça cautelosamente ao rubro. Mantenha a parte inferior do tubo sob a temperatura ao rubro por cerca de 2-3 minutos e deixe esfriar. Transfira o resíduo tão completamente quanto possível para um tubo de ensaio semimicro, adicione 0,5 ml de HCl diluído e introduza um tubo de filtro pirex, contendo uma tira de papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo. Coloque o conjunto no banho-maria. Uma mancha marrom no papel confirma a presença de sulfato.

O ensaio de acetato de chumbo em solução e a dissolução do precipitado resultante de sulfato de chumbo em solução de acetato de amônio são também característicos (**IV.24**, 2).

Carbonato. Trate 10-20 mg da substância com 0,5 ml de H_2SO_4 diluído, coloque o tubo no banho-maria e teste com 0,2-0,5 ml de água de cal (Fig. II.30*b* ou *c*) (**IV.2**, 1).

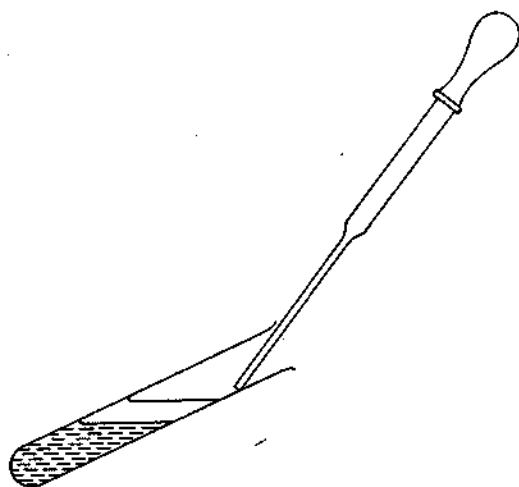



Fig. VI.1

---

1. Para a preparação do papel de $K_2Cr_2O_7$, a solução de dicromato deve estar quase saturada.

Hipoclorito. Trate 10-20 mg da substância com 0,5 ml de HCl diluído, coloque o tubo no banho-maria quente, e teste para Cl_2 com papel de iodeto de potássio — amido e papel de tornassol (**IV.13**, 2).

Clorato. O teste de $AgNO_3 - NaNO_2$ é conclusivo (veja Tabela VI.8, teste 5, também **IV.19**).

Cromato. Misture 10-20 mg da substância com 0,5 ml de H_2SO_4 diluído, adicione 0,5 ml de álcool amílico e 0,3 ml de H_2O_2 10 volumes; a camada de álcool torna-se azul (**IV.33**, 4).

Arsenito. Precipitado imediato de As_2S_3 em solução de HCl diluído (**III.12**, 1) e ausência de precipitado com reagente nitrato de magnésio (**III.12**, 3).

Arseniato. A ação do H_2S em solução ácida (**III.13**, 1), ensaio da solução de $AgNO_3$ em ácido acético fraco (**III.13**, 2) e ensaio do reagente nitrato de magnésio (**III.13**, 3).

Fosfato. Misture 10-20 mg da substância com 0,5 ml de HNO_3 diluído, adicione 1 ml de reagente molibdato de amônio e coloque o tubo no banho--maria por 1-2 minutos. Precipitado amarelo (**IV.28**, 4).

Cianeto. Ensaio do azul-da-prússia (**IV.8**, 4) ou ensaio de sulfeto de amônio (**IV.8**, 1, 6).

Tiocianato. Ensaio de cloreto de ferro (III); a coloração desaparece pela ação do $HgCl_2$ ou da solução de NaF, mas não pelo HCl (**IV.10**, 6).

Borato. Ensaio da chama (**IV.23**, 2); ou papel de teste de curcuma (**IV.23**, 3); ou ensaio de manitol — azul de bromotimol (**IV.23**, 8).

Acetato. Misture 20 mg da substância com 1 ml de etanol ou álcool *n*-butílico e 5 gotas de H_2SO_4 concentrado. Aqueça no banho-maria por 10 minutos e derrame em 2 ml de solução de Na_2CO_3 — odor característico de éster (**IV.35**, 3) ou, melhor, ensaio de índigo (**IV.35**, 9). Misture 15 mg da substância com 15 mg de $CaCO_3$ num tubo de ensaio semimicro, introduza um tubo de filtro à pressão provido de uma tira de papel de filtro umedecido com uma solução de 5 mg de *o*-nitrobenzaldeído em 1 ml de solução de NaOH. Aqueça o tubo de ensaio fortemente. Mancha azul ou verde no papel confirma a presença de acetato.

Oxalato. Precipite com solução de $CaCl_2$ na presença de ácido acético diluído; o precipitado descora a solução ácida diluída de $KMnO_4$ (**IV.37**, 3, 4, e **VI.5**, 5); ensaio de resorcinol (**IV.37**, 5).

VI.7 ENSAIOS ESPECIAIS PARA MISTURAS DE ANÍONS EM ESCALA SEMIMICRO. O assunto é tratado profundamente na Seção **IV.45**, mas em termos de macroanálise. Algumas separações em escala semimicro típicas de misturas de aníons são dadas a seguir. As quantidades são apenas para orientação e podem ser reduzidas, se desejado. Sendo a mistura insolúvel em água, é conveniente empregar o extrato de soda (Seção **VI.5**) ou o extrato de soda neutralizado (Seção **VI.5**, reação 5). O aparelho especial para testar o gás, da Fig. II.30, terá aplicação aqui.

1. **Carbonato na presença de sulfito**. Trate 20 mg da mistura com 20 mg de $K_2Cr_2O_7$ finamente pulverizado e 0,5 ml de H_2SO_4 diluído; coloque o

aparelho (Fig. II.30*b* ou *c*) no banho-maria e teste CO_2 com água de cal ou de barita. (A adição de alguns miligramas de zinco finamente dividido desprenderá H_2 e ajudará a eliminação do CO_2 do tubo.)

2. **Nitrato na presença de nitrito.** Dissolva 10 mg do sólido em 1 ml de água. Remova 1 gota com um bastão de agitação de vidro e "toque" no papel de KI – amido umedecido com H_2SO_4 diluído: produz-se uma cor azul devida ao iodo liberado pelo ácido nitroso. Adicione 20-30 mg de ácido sulfâmico e agite até que cesse a efervescência (Seção **IV.7**, 6). Verifique a ausência de nitritos por "toque" no papel de KI – amido. Então aplique o ensaio do anel marrom (Seção **VI.6**).

3. **Nitrato na presença de brometo e iodeto.** Trate 10-15 mg da substância com 1 ml de solução de hidróxido de sódio e 10-15 mg de liga de Devarda (ou de alumínio em pó ou em lâminas finas), coloque no banho-maria e teste para amônia com papel vermelho de tornassol ou papel de nitrato de mercúrio (I) (Fig. II.30*a*).

Outro procedimento é acidificar 5 gotas do extrato de soda com ácido acético diluído e então adicionar o reagente amoniacal de sulfato de prata (veja Seção **IV.45**, 3), gota a gota, até que a precipitação seja completa. Centrifugue. Adicione, cautelosamente, excesso de H_2SO_4 concentrado ao centrifugado e aplique o teste do anel marrom.

4. **Nitrato na presença de cloreto.** Teste para nitrato, conforme a nota 3: então, acidifique com HNO_3 e teste para cloreto com algumas gotas de solução de $AgNO_3$.

Havendo, originalmente, cloretos, estes poderão ser removidos por adição de solução saturada de sulfato de prata ou de reagente amoniacal de sulfato de prata.

5. **Cloreto na presença de brometo e iodeto.** Dissolva 10-20 mg do sólido em 0,5-1 ml de água em um tubo de ebulição semimicro (ou use 5-10 gotas do extrato de soda acidificado com HNO_3 diluído), adicione 1-1,5 ml de HNO_3 concentrado e ferva suavemente até que o bromo e o iodo sejam volatilizados. Dilua com 1 ml de água e teste para cloretos, adicionando algumas gotas de solução de $AgNO_3$.

Como alternativa, repita a experiência, mas adicione 20 mg de PbO em vez do HNO_3 concentrado. Após a eliminação do bromo e iodo, adicione 1 ml de água, transfira para um tubo de centrífuga, centrifugue e adicione algumas gotas de solução de $AgNO_3$ ao centrifugado límpido: um precipitado branco, solúvel em NH_3 diluída e reprecipitado por HNO_3 diluído, indica cloreto.

6. **Cloreto na presença de iodeto (ausência de brometo).** Adicione um excesso de solução de $AgNO_3$ a 0,5 ml do extrato de soda acidificado com HNO_3 diluído; centrifugue e rejeite o centrifugado. Lave o precipitado com cerca de 0,2 ml de NH_3 diluída e centrifugue outra vez. Acidifique as águas límpidas da lavagem com HNO_3 diluído; um precipitado branco (AgCl) indica a presença de cloreto.

7. **Cloreto na presença de brometo (ausência de iodeto).** Acidifique 0,5 ml do extrato de soda contido num tubo de ebulição semimicro com HNO_3 diluído e adicione um volume igual de HNO_3 concentrado. Ferva cuidadosa-

mente até que todo o bromo seja expelido e então adicione solução de $AgNO_3$. Um precipitado branco (AgCl) indica presença de cloreto.

8. **Brometo e iodeto na presença um do outro.** Dissolva 10-20 mg da mistura em 0,5-1 ml de água, adicione 5 gotas de H_2SO_4 diluído e 0,3-0,5 ml de CCl_4; ou use 0,3 ml do extrato de soda acidificado com H_2SO_4 diluído, adicione 5 gotas de H_2SO_4 diluído e 0,5 ml de CCl_4. Então, introduza solução diluída de NaOCl, gota a gota, agitando após a adição de cada gota. Uma coloração violeta da camada de CCl_4, que aparece primeiro, indica iodo: subseqüentemente, a cor desaparece e é substituída por uma coloração marrom avermelhada (ou marrom), caso esteja presente o brometo.

9. **Tiocianato, cloreto, brometo e iodeto na presença uns dos outros.** Este problema pode surgir nos ensaios com solução de $AgNO_3$ (veja Seção **VI.5**, 4), visto que AgSCN, AgCl, AgBr e AgI são precipitados em solução M de HNO_3: os aníons interferentes (por exemplo, IO_3^- que reage com SCN^-) são considerados ausentes. O precipitado pode ser formado, por exemplo, a partir de 0,5 ml do extrato de soda e é recolhido, após a centrifugação, num tubo de centrífuga ou tubo de ensaio semimicro. Adicione 5-10 gotas de água, agite a suspensão e transfira três quartos dela, por meio de uma pipeta capilar, para um pequeno cadinho; esta porção será usada nos ensaios para Cl^-, Br^- e I^-, e o remanescente para SCN^-.
Ensaio de tiocianato: trate um quarto do precipitado com 5-10 gotas de solução a 5%, aqueça e agite no banho-maria por 3-5 minutos (isso dissolve parte do AgSCN). Centrifugue e adicione ao centrifugado límpido 1 gota de HCl diluído e 1 gota de solução de $FeCl_3$. Uma coloração vermelha indica a presença de tiocianato.

Estando presente o tiocianato, este deve ser destruído, pois interfere nos ensaios para os halogenetos. Seque o precipitado principal no cadinho, por aquecimento suave num banho de ar (Fig. II.26), remova o banho de ar e aqueça diretamente ao vermelho rubro por 1 minuto ou até que todo o tiocianato seja decomposto, isto é, até o escurecimento do precipitado e/ou até que cesse a queima do enxofre. Deve ser evitado o aquecimento prolongado. Deixe esfriar.

Agora, uma mistura de halogenetos pode ser identificada como indicado nas reações 5 a 8, acima. A seguir, um método sistemático, que separa os três halogenetos.

Ao resíduo no cadinho (se houver tiocianato) ou ao remanescente do precipitado transferido para um béquer de 5 ou 10 ml de capacidade (estando ausente o tiocianato), adicione 100-150 mg de pó de zinco (20 malhas) e 10-15 gotas de H_2SO_4 diluído. Deixe prosseguir a redução por 5-10 minutos com agitação intermitente: um aquecimento suave por alguns segundos pode ser necessário para iniciar a reação. Transfira o líquido, com a ajuda de gotas de H_2SO_4 diluído, para um tubo de centrífuga, centrifugue e divida o centrifugado límpido em três partes iguais.
Ensaio de iodeto: adicione 4-5 gotas de CCl_4 e 5 gotas de H_2O_2 a 3% ou 5 gotas de solução de $Fe_2(SO_4)_3$ a 25%. Agite vigorosamente e deixe sedimentar. Se a camada de CCl_4 apresentar coloração púrpura a violeta, indica a *presença de iodeto.*
Ensaio de brometo: *a*) Estando presente o iodeto, este deve ser removido, tratando um terço da solução com 5 gotas de H_2SO_4 diluído e 2 gotas de solução

de $NaNO_2$ a 30% (livre de cloretos). Concentre por ebulição suave a 3-4 gotas e deixe esfriar. Transfira a solução para um tubo de centrífuga e teste para brometo como descrito a seguir.

b) Estando ausente o iodeto, use diretamente um terço da solução. Adicione um volume igual de HNO_3 concentrado, aqueça no banho-maria fervendo por 30 segundos e esfrie a uma temperatura ambiente com água fria. Adicione 3-4 gotas de CCl_4 e agite vigorosamente com um bastão de vidro. Uma coloração marrom da camada de CCl_4 indica a *presença de bromo.* *Ensaio de cloreto: a*) Se estiverem presentes iodeto e/ou brometo, dilua a terça parte restante da solução para 0,5 ml, adicione 1 ml de HNO_3 concentrado e ferva suavemente até que cesse o desprendimento de bromo. Esfrie, dilua e teste para cloreto, como em *b* a seguir, só com solução de $AgNO_3$.

b) Estando ausentes brometo e iodeto, adicione 2 gotas tanto de HNO_3 diluído como de solução de $AgNO_3$. Um precipitado branco (AgCl) indica a *presença de cloreto.*

10. **Fosfato, arseniato e arsenito na presença uns dos outros.** Este problema pode surgir no ensaio com $AgNO_3$ em solução neutra (veja Seção **VI.5**, reação 4). A separação desses íons é necessária e pode ser efetuada de acordo com o esquema apresentado na Tabela VI.10.

Tabela VI.10 Separação de AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-} e PO_4^{3-}. Dilua 5 gotas do extrato de soda com igual volume de água, acidifique com HCl diluído e torne alcalino com solução diluída de NH_3. Centrifugue, se necessário, e rejeite o precipitado. Trate a solução límpida com 10-12 gotas de $Mg(NO_3)_2$ (ou com mistura magnesiana), adicionada gota a gota e com agitação. Deixe repousar por 10 minutos, agitando freqüentemente: centrifugue. Lave o precipitado com 2-3 gotas de solução diluída de NH_3.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter $Mg(NH_4)PO_4$ e $Mg(NH_4)AsO_4$ (1). Dissolva o precipitado em 5-10 gotas de HCl diluído, adicione 1 gota de solução de NH_4I a 10%, aqueça até a ebulição e sature com H_2S (Fig. II.27). Centrifugue e sature novamente com H_2S para assegurar completa precipitação. Lave com gotas de HCl 2M.</td><td rowspan="3">Pode conter arsenito. Adicione 6-8 gotas de solução de H_2O_2 a 3% (para oxidar arsenito a arseniato), aqueça em banho-maria por 1 minuto, esfrie, adicione 5-10 gotas de $Mg(NO_3)_2$ (ou de mistura magnesiana) e deixe repousar por 5-10 minutos, agitando freqüentemente.
Precipitado branco de $Mg(NH_4)AsO_4$.
Arsenito presente.
Como alternativa, acidifique com HCl diluído e passe H_2S. Precipitado imediato amarelo de As_2S_3.
Arsenito presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>As_2S_3 – amarelo.
Arseniato presente.</td><td>Transfira para um pequeno cadinho, ferva para expelir H_2S, até reduzir o volume a 2-3 gotas. Transfira, com ajuda de algumas gotas de água, para um tubo de centrífuga, torne alcalino com solução diluída de NH_3 e adicione 5 gotas em excesso. Adicione 10 gotas de reagente $Mg(NO_3)_2$ (ou de mistura magnesiana) e deixe repousar, com freqüente agitação, por 10 minutos.
Precipitado branco de $Mg(NH_4)PO_4$.
Fosfato presente.</td></tr>
</table>

Nota da Tabela VI.10. 1. A presença de arseniato é prontamente detectada da seguinte maneira: trate uma porção do precipitado com 5 gotas de solução de $AgNO_3$, à qual foi adicionada 1 gota de ácido acético 2M. Se o precipitado adquirir uma coloração avermelhada (devido ao Ag_3AsO_4), é evidenciada a presença de arseniato. A coloração amarela do Ag_3PO_4 é obscurecida pela cor vermelha do Ag_3AsO_4.

VI.8 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÃO PARA ENSAIO DE CATÍONS EM ESCALA SEMIMICRO

Preparação de amostras sólidas. Desde que o esquema total para a análise de catíons depende da reação de íons, torna-se necessário, em primeiro lugar, transformar a substância em solução. Inicialmente, teste a água a frio e, então, por aquecimento. Se insolúvel em água, os seguintes reagentes são testados como solventes na ordem indicada: ácido clorídrico diluído, ácido clorídrico concentrado, ácido nítrico diluído, ácido nítrico concentrado e água-régia (3 volumes de HCl concentrado para 1 volume de HNO_3 concentrado). A maioria das substâncias encontradas num curso elementar se dissolverá em água ou em ácido clorídrico diluído. Se tivermos de usar ácido clorídrico concentrado, a solução deve ser consideravelmente diluída antes de prosseguir a análise, pois, do contrário, certos catíons, tais como cádmio e chumbo, não serão precipitados pelo gás sulfídrico. Quando se usa ácido nítrico concentrado, ou água-régia, como solvente, a solução deve ser evaporada quase à secura, adicionando um pouco de ácido clorídrico; a solução deve ser evaporada outra vez e reduzida a um volume menor e então diluída com água para dissolver os nitratos solúveis (ou cloretos). Esta evaporação é necessária, porque o ácido nítrico pode reagir com o gás sulfídrico, subseqüentemente empregado na análise de grupo.

Para descobrir o solvente mais adequado, trate porções de cerca de 15 mg [1] da substância finamente pulverizada com 0,3-0,5 ml de água, ácido clorídrico diluído, ácido clorídrico concentrado, ácido nítrico diluído, ácido nítrico concentrado e água-régia na ordem dada. Teste primeiro a solubilidade a frio e então à temperatura do banho-maria em ebulição para água e ácido clorídrico diluído, usando um tubo de ensaio semimicro. Para os outros solventes, será necessário investigar a solubilidade num tubo de ebulição semimicro; se não se verifica dissolução a frio, aqueça suavemente com um queimador semimicro. Quando toda a substância foi dissolvida, transfira para um tubo de ensaio semimicro, enxágüe o tubo de ebulição com algumas gotas de água e adicione este produto à solução. Em caso de dúvida, se a substância ou parte dela se dissolveu, evapore um pouco da solução límpida num vidro de relógio.

Se a substância se dissolve em água, prossiga imediatamente com o ensaio para íons metálicos. Se o uso de ácido clorídrico diluído resultar na formação de um precipitado, isto pode ocorrer devido à presença de metais do grupo I; o precipitado pode ou ser filtrado e analisado para o grupo I ou a substância original pode ser dissolvida em ácido nítrico diluído. Se empregamos ácidos concentrados para dissolução, devem ser consideradas as advertências feitas no primeiro parágrafo.

1. Mais facilmente estimado, pesando 90 mg e dividindo em 6 partes iguais.

Óxidos, hidróxidos, metais livres e ligas simples. Se verificarmos que uma substância sólida não contém aníons, ela pode ser um óxido, ou um hidróxido, ou um metal, ou mistura de metais, ou uma liga. Os metais e as ligas têm certas propriedades físicas características. Muitos metais desprendem hidrogênio por tratamento com ácidos diluídos. Como regra, o ácido nítrico deve ser empregado como solvente e será, então, necessário remover o ácido nítrico em excesso (como já foi descrito) antes de efetuar a análise de grupo.

Quando um solvente adequado foi determinado, prepare a solução para análise, usando cerca de 50 mg do sólido: o volume da solução final deve ser 1-1,5 ml. Use esta solução para a separação de catíons em grupos, de acordo com a Seção **VI.9**.

VI.9 SEPARAÇÃO DE CATÍONS EM GRUPOS, EM ESCALA SEMIMICRO. Uma vez conseguida a dissolução, a busca sistemática dos catíons pode ser iniciada. Como primeiro passo, os catíons devem ser separados em grupos e devem ser efetuadas separações posteriores dentro dos grupos individuais. Nessas separações, os resultados dos ensaios preliminares devem sempre ser considerados. Se estamos seguros da presença ou ausência de certos catíons, podemos simplificar convenientemente os processos de separação, que resultarão em considerável economia de tempo.

A separação de catíons em grupos pode ser conduzida de acordo com as instruções da Tabela VI.11. Observe que este método é adequado somente se aníons de ácidos orgânicos, boratos, fluoretos, silicatos e fosfatos estiverem ausentes. As modificações do esquema de separação devido à presença desses aníons são descritas na Seção **VI.17**.

Tabela VI.11 Separação de catíons em grupos em escala semimicro (na ausência de aníons de ácidos orgânicos, borato, fluoreto, silicato e fosfato). Adicione 2 gotas (1) de HCl diluído a 1 ml da solução límpida num tubo de centrífuga de 3 ml (ou um tubo de ensaio de 4 ml). Se houver formação de um precipitado, agite e adicione mais 1-2 gotas para assegurar uma completa precipitação. Centrifugue (2). Lave o precipitado com algumas gotas de água fria (3) e adicione as águas da lavagem ao centrifugado.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Centrifugado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">O precipitado pode conter: $PbCl_2$, branco, Hg_2Cl_2, branco, AgCl, branco. Grupo I (grupo da prata) presente. Analise pela Tabela VI.12 de separação</td><td colspan="2">Não deve formar precipitado com 1 gota de HCl diluído. Adicione 4 gotas de solução de H_2O_2 a 3% (4), e aqueça em banho-maria por 2-3 minutos. Ajuste a concentração de HCl a cerca de 0,3M (5). Passe H_2S na solução morna até a completa precipitação (6). Centrifugue e lave (7).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>O precipitado pode conter: HgS, preto, PbS, preto Bi_2S_3, preto ou mar-</td><td>Transfira para um tubo de ebulição semimicro (ou cadinho ou béquer) e leve à ebulição até expelir H_2S (teste com papel de acetato de chumbo). Adicione 3 gotas de HNO_3 concentrado, leve à ebulição para oxidar ferro (II) a ferro (III) (8). O volume neste estágio deve ser cerca de 1 ml. Transfira para um tubo de ensaio semimicro ou tubo de centrífuga. Adicione 50-100 mg de NH_4Cl sólido (ou 0,25-0,50 ml de solução de NH_4Cl a 20%), aqueça em banho-maria, alcalinize com NH_3 concentrada e adicione 2 gotas em excesso. Coloque o tubo no banho-maria por 2-3 minutos, agite e centrifugue. Lave (9).</td></tr>
</table>

Tabela VI.11 Separação de cations em grupos em escala semimicro (na ausência de aníons de ácidos orgânicos, borato, fluoreto, silicato e fosfato) (continuação)

<table>
<tr>
<td rowspan="6">de grupo (Seção VI.10).</td>
<td rowspan="6">rom-escuro, CuS, preto, CdS, amarelo, SnS_2, amarelo, Sb_2S_3, laranja, As_2S_3, amarelo. Grupos II.A e II.B (grupos do cobre e arsênio) presentes. Analise pelas Tabelas VI.13 e VI.14 de separação de grupo (Seções VI.11 e VI.12).</td>
<th>Resíduo</th>
<th colspan="3">Centrifugado</th>
</tr>
<tr>
<td rowspan="5">O precipitado pode conter: $Fe(OH)_3$, marrom avermelhado, $Cr(OH)_3$, verde, $AL(OH)_3$, branco, $MnO_2 . xH_2O$, marrom. Grupo III.A (grupo do ferro) presente. Analise pela Tabela VI.15 de separação de grupo (Seção VI.13).</td>
<td colspan="3">Adicione 1-2 gotas de solução diluída de NH_3, aqueça moderadamente e passe H_2S por 1 minuto. Centrifugue (10) e lave (11).</td>
</tr>
<tr>
<th>Resíduo</th>
<th colspan="2">Centrifugado</th>
</tr>
<tr>
<td rowspan="3">O precipitado pode conter: CoS, preto, NiS, preto, MnS, rosa, ZnS, branco. Grupo III.B (grupo do zinco) presente. Analise pela Tabela VI.16 de separação de grupo (Seção VI.14).</td>
<td colspan="2">Não deve formar precipitado posterior com H_2S (10). Transfira para um pequeno cadinho e acidifique com ácido acético diluído (12). Evapore até obter uma massa pastosa (NA CAPELA), deixe esfriar e adicione 5-10 gotas de HNO_3 concentrado, de modo a levar para o centro do cadinho a maior parte dos sólidos aderentes às paredes. Aqueça cautelosamente até a secura e, então, mais fortemente até cessar o desprendimento de fumos brancos (13). Esfrie. Adicione 5 gotas de HCl diluído e 0,5 ml de água, aqueça e agite: transfira a solução com ajuda de 0,5 ml de água para um tubo de centrífuga de 3 ml. Se a solução não é límpida, centrifugue e remova a solução clara para outro tubo. Adicione 25 mg de NH_4Cl sólido ou 0,25 ml de solução de NH_4Cl a 20%, alcalinize com solução concentrada de NH_3, e adicione, com agitação, 0,3 ml de solução de $(NH_4)_2CO_3$. Mantenha a mistura num banho-maria com agitação a 50-60°C (14) por 2-3 minutos. Centrifugue e lave com algumas gotas de água quente.</td>
</tr>
<tr>
<th>Resíduo</th>
<th>Centrifugado</th>
</tr>
<tr>
<td>O precipitado pode conter: $BaCO_3$, branco, $SrCO_3$, branco, $CaCO_3$, branco. Grupo IV (grupo do cálcio) presente. Análise pelas</td>
<td>Pode conter Mg^{2+}, Na^+ e K^+ (15). Evapore até obter uma massa pastosa num cadinho de porcelana (CAPELA), adicione 0,5 ml de HNO_3 concentrado, evapore cautelosamente à secura e então aqueça até que não se desprendam mais fumos brancos. Resíduo branco.</td>
</tr>
</table>

Tabela VI.11 Separação de catíons em grupos em escala semimicro (na ausência de aníons de ácidos orgânicos, borato, fluoreto, silicato e fosfato) (continuação)

	Tabelas VI.17 ou VI.18 de separação de grupo (Seção **VI.15**).	Grupo V (grupo dos álcalis) presente. Analise pela Tabela VI.19 de separação de grupo (Seção **VI.16**).

Notas da Tabela VI.11. 1. A fim de manter a uniformidade no decorrer do texto, 1 gota deve significar 0,05 ml — o volume da gota liberada pelo conta-gotas medicinal comum. Se as instruções requerem a adição de 0,5 ml, esta quantidade pode ser medida numa pequena proveta graduada ou numa pipeta calibrada, ou podem ser adicionadas 10 gotas do reagente diretamente de um conta-gotas, contanto que uma gota deste não difira consideravelmente de 0,05 ml (veja, no entanto, Seção **II.4**, 3). É recomendável que todos os conta-gotas sejam calibrados da seguinte maneira: a pipeta conta-gotas é quase cheia com água por compressão e liberação da pera de borracha, enquanto a extremidade capilar é mergulhada num pequeno béquer contendo água destilada. O conta-gotas é mantido verticalmente sobre uma proveta graduada, limpa e seca, a pera é pressionada levemente e o número de gotas contado até que o menisco atinja a marca de 2 ml. Este processo se repete até que dois resultados obtidos não difiram por mais de duas gotas. Um pequeno rótulo, no qual se escreve o número de gotas por ml, deve ser colado na parte superior do conta-gotas.

2. É preciso lembrar que, em todas as operações com a centrífuga, o tubo deve ser balanceado com outro tubo semelhante, contendo o mesmo volume de água.

Se a substância foi completamente solúvel em HCl diluído, é evidente que nenhum sal de prata ou mercúrio (I) está presente. Quando houver chumbo, a solução pode ser límpida enquanto quente, mas se deposita $PbCl_2$ por resfriamento, devido à ligeira solubilidade deste sal em água fria. O chumbo pode ser detectado no grupo II, mesmo se não for precipitado no grupo I.

3. É geralmente aconselhável, em separações de grupo, lavar um precipitado com um pequeno volume de uma solução de lavagem adequada e adicionar as águas da lavagem ao centrifugado. No exemplo presente, podem ser utilizadas água fria ou solução muito diluída e fria de HCl (digamos, 0,5M). O reagente precipitante, diluído 10-100 vezes, é geralmente um líquido de lavagem adequado. São omitidas as instruções específicas para lavagens de precipitados, de modo a economizar espaço.

4. A solução de H_2O_2 é adicionada para oxidar o Sn^{2+} a Sn^{4+}, conduzindo finalmente à precipitação de SnS_2 ao invés do SnS, um tanto gelatinoso. O excesso de H_2O_2 deve ser decomposto por ebulição antes de passar H_2S; do contrário, o S pode ser precipitado; este fato pode confundir o estudante inadvertido, caso os elementos do grupo II estejam ausentes. A separação subseqüente dos grupos II.A e II.B, por meio de KOH aquoso, torna-se assim mais completa, pois o SnS_2 dissolve-se inteiramente e o SnS dissolve-se, apenas em parte, em KOH aquoso.

Se se pretende usar polissulfeto de amônio na separação dos grupos II.A e II.B (por uma adaptação das Tabelas V.14 e V.18, (Seções **V.10** e **V.12**), a adição de H_2O_2 não é essencial, pois o $(NH_4)_2S_x$ oxidará o SnS a SnS_2 e este se dissolverá como tioestanato, SnS_3^{2-}.

5. É importante que a concentração de HCl seja aproximadamente correta, isto é, 0,3M, antes de passar H_2S: com concentrações mais altas de ácido, o chumbo, o cádmio e o estanho (II) serão parcialmente precipitados. Se a acidez for baixa demais, podem ser precipitados os sulfetos do grupo III.B (NiS, CoS e ZnS). Qualquer dos dois métodos pode ser empregado para ajustar a concentração de ácido.

a) Coloque exatamente 5,0 ml de água destilada de uma bureta num frasco cônico seco e limpo de 10 ml de capacidade. Cole o rótulo, de modo que sua parte superior fique alinhada com o nível da água. Derrame a água.

Transfira o centrifugado do grupo I para o Erlenmeyer calibrado, com o auxílio de algumas gotas de água. Adicione uma solução de NH_3 concentrada, gota a gota (use um conta-gotas capilar), com agitação constante, até que a mistura se torne alcalina (ignore qualquer precipitado que se formar: este se dissolverá, quando for adicionado HCl, ou será convertido em sulfeto por tratamento com H_2S). Adicione HCl diluído por meio de um conta-gotas capilar, com constante agitação, até que a mistura se torne ácida (teste com papel de tornassol, removendo uma gota com um microbastão de agitação). Agora adicione exatamente 0,75 ml de HCl 2M (medidos com um conta-gotas calibrado ou com uma pipeta graduada de 1 ml) e dilua a solução com água destilada até a marca dos 5 ml.

b) Um processo simples consiste em usar o indicador violeta de metila (solução aquosa a 0,1% ou, melhor, papel indicador comprado ou preparado). A seguinte tabela dá a cor do indicador em várias concentrações do ácido.

Concentração do ácido	*p*H	Indicador violeta de metila
Neutra ou alcalina	7+	Violeta
	1,0	Azul
	0,6	Azul-verde
	0,5	Amarelo-verde
	0,3	Amarelo

Adicione 1 microgota de solução de indicador violeta de metila e introduza uma solução diluída de NH_3, com agitação constante, até que a cor da solução se torne verde amarelada. Uma cor verde azulada indica que a solução está quase ácida, mas não o suficiente, sendo aceitável para a maioria das análises: os estudantes que encontram dificuldades na detecção de ligeiras variações de cor, podem realmente preferir a variação azul-verde. Estando disponível o papel indicador, a solução perfeitamente homogeneizada por agitação deve ser submetida à análise de toque com um microbastão sobre partes não usadas do papel. É recomendável que uma solução comparativa contendo, digamos, 2 ml de HCl 0,3M e 1 microgota de indicador seja recém-preparada: isso facilitará o ajuste correto da acidez. Um padrão mais satisfatório consiste em uma solução-tampão preparada pela mistura de 1 ml de acetato de sódio 2M e 2 ml de HCl 2M. Esta tem um *p*H de 0,5.

6. Para a passagem de H_2S na solução, o método da "pressão" deve ser usado (Seções **II.3**, 7 e **II.4**, 12). A solução, contida num frasco cônico de 10 ml ou num tubo de ensaio de 4 ml, é aquecida (o primeiro numa tela metálica e o outro em banho-maria); introduz-se um tubo capilar de descarga e o H_2S é passado através deste, enquanto se agita lentamente o reci-

piente com um movimento de turbilhonamento até que a precipitação esteja completa. Isso é evidenciado, quando o borbulhamento pára ou é reduzido a 1-2 bolhas por minuto. A saturação é normalmente completa em 1-2 minutos. O melhor método de determinar se a precipitação está completa consiste em centrifugar uma porção da solução e testar o centrifugado com H_2S. Obtendo-se um precipitado branco ou uma suspensão de enxofre, a presença de um agente oxidante é indicada.

Estando um agente oxidante presente, por exemplo, um permanganato, dicromato ou íons ferro (III), como é demonstrado pela gradual separação de um fino precipitado de enxofre e/ou uma variação na cor da solução, é comum passar SO_2 na solução quente até que a redução seja completa, então, ferver para retirar o excesso de SO_2 (num Erlenmeyer, pequeno béquer ou cadinho; teste com papel de $K_2Cr_2O_7$) e, finalmente, passar H_2S. Em especial, os arseniatos são lentamente precipitados por H_2S. Geralmente, eles são reduzidos por SO_2 a arsenitos e então precipitados como As_2S_3 com H_2S, após a remoção do excesso de SO_2, a fim de evitar a interação do As_2S_3 com o H_2S e a conseqüente separação de S. Os compostos de estanho (IV) podem ser muito ligeiramente reduzidos ao estado divalente por esse tratamento; a quantidade de redução é, no entanto, tão pequena que pode ser desprezada. A solução original, ou substância, deve ser testada para o estado de valência do arsênio.

A objeção ao uso do SO_2 é que algum ácido sulfúrico pode ser formado, especialmente por ebulição, e isso pode precipitar, em parte, Pb, Sr e Ba como sulfatos. Qualquer precipitado formado neste processo deve, portanto, se examinado para esses catíons; o $PbSO_4$ é solúvel em solução de acetato de amônio.

Um procedimento alternativo para ser usado quando o arseniato está presente, e que não possui as desvantagens associadas com SO_2, consiste em adicionar 0,2 ml de HCl concentrado e 2 gotas de solução de NH_4I a 10%; deste modo, o arseniato é reduzido a arsenito e, por saturação da solução morna com H_2S sob "pressão", o arsênio é completamente precipitado como As_2S_3. A redução pode ser conduzida após a precipitação dos sulfetos de outros elementos na presença de HCl 0,3M.

7. O líquido de lavagem é preparado pela dissolução de 0,1 g de NH_4NO_3 em 2 ml de água e tratando esta solução com H_2S; cerca de 0,2 ml serão suficientes para a lavagem. O H_2S deve estar presente no líquido de lavagem, para evitar a oxidação dos sulfetos úmidos a sulfatos.

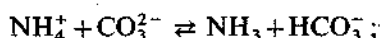
8. Se o ferro estava originalmente presente em estado trivalente, será reduzido a íons ferro (II) pelo H_2S. Ele deve ser oxidado a ferro (III) com ácido nítrico concentrado (ou com algumas gotas de água de bromo), para assegurar a precipitação completa com NH_4Cl e solução diluída de NH_3. A solução original deve ser testada para determinar se o ferro está presente como Fe^{2+} ou como Fe^{3+}.

O ácido nítrico oxidará, simultaneamente, HI, se foi usado NH_4I para reduzir arseniatos etc.

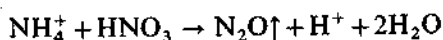
9. A lavagem pode ser feita com um pouco de água quente ou, melhor, com uma solução de NH_4NO_3 a 2%.

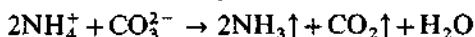
10. Se o centrifugado é marrom ou escuro, há suspeita da presença de Ni. A solução escura contém NiS coloidal, que é centrifugado com dificuldade. Pode ser acidificada com ácido acético diluído e levada à ebulição (em

cadinho ou tubo de ebulição semimicro), até que o NiS tenha se coagulado: pode ser adicionada ao precipitado do grupo III.B ou testada separadamente para Ni.
11. O líquido de lavagem consiste em solução de NH_4Cl a 1% que recebeu 1% por volume de uma solução de sulfeto de amônio. A oxidação dos sulfetos úmidos a sulfatos é, assim, reduzida consideravelmente.
12. O filtrado deve ser acidificado imediatamente e concentrado para remover o H_2S. A solução de sulfeto de amônio, por exposição ao ar, oxida-se lentamente a sulfato de amônio e poderia, então, precipitar Ba ou Sr presentes como $BaSO_4$ ou $SrSO_4$. Outra razão para acidificar o filtrado do grupo III.B é evitar a absorção de CO_2 do ar com a formação de íons carbonato; estes precipitariam também os íons do grupo IV.
13. O centrifugado inicial do grupo III.B será quase saturado com sais de amônio e esta concentração de íons amônio é mais alta que a necessária para evitar a precipitação do $Mg(OH)_2$ e também pode precipitar parcialmente os carbonatos do grupo IV. Este último efeito é devido às propriedades ácidas do íon amônio:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HCO_3^- ;$$

a concentração de íons CO_3^{2-} por adição de $(NH_4)_2CO_3$ seria assim consideravelmente reduzida. Por tais razões, a maior parte dos sais de amônio deve ser eliminada em primeiro lugar.

O NHO_3 decompõe o NH_4Cl a uma temperatura mais baixa que a requerida para sua volatilização:

$$NH_4^+ + HNO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + H^+ + 2H_2O$$

Deve ser evitada a perda por crepitação e salpicadura durante essas operações.
14. O carbonato de amônio decompõe-se consideravelmente acima de 60°C.

$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

A digestão também aumenta as propriedades do precipitado.
15. Devido à ligeira solubilidade de $CaCO_3$, $SrCO_3$ e $BaCO_3$ em soluções de sais de amônio, o centrifugado do grupo IV, quando estes metais estão presentes, pode conter diminutas quantidades deles. Considerando que os metais do grupo IV podem interferir até certos limites nos ensaios da chama para Na e K e também no ensaio de Na_2HPO_4 para Mg (se empregado), é recomendável que o filtrado do grupo IV seja aquecido em banho-maria, por 2-3 minutos, com meia gota cada um de solução de $(NH_4)_2SO_4$ e solução de $(NH_4)_2(COO)_2$; qualquer precipitado que se forme é removido por centrifugação e rejeitado. Devido à concentração comparativamente pequena dos sais de amônio, isso é geralmente desnecessário, se o processo descrito na Tabela VI.19 for adotado (Seção **VI.16**).

VI.10 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATIONS DO GRUPO I EM ESCALA SEMIMICRO. A separação dos catíons do grupo I pode ser efetuada de acordo com o esquema apresentado na Tabela VI.12.

VI.11 SEPARAÇÃO DOS GRUPOS II.A E II.B E SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATIONS DO GRUPO II.A EM ESCALA SEMIMICRO. Na descrição dessas separações em escala macro, dois métodos alternativos foram mencionados (veja Seção **V.10**): um baseado no uso de

polissulfeto de amônio (Tabela V.14) e o outro em hidróxido de potássio (Tabela V.15). Em escala semimicro, o método do hidróxido de potássio é mais adequado e será apresentado aqui. Isso não significa que o método do polissulfeto de amônio não possa ser usado em escala semimicro; o estudante pode adaptar este método, examinando as tabelas de separação V.14 e V.18 (Seções **V.10** e **V.12**, respectivamente) e elaborando o esquema de separação para operações semimicro.

Tabela VI.12 Separação dos catíons do grupo I em escala semimicro. O resíduo pode conter $PbCl_2$, AgCl e Hg_2Cl_2. Adicione 1 ml de água quente ao precipitado, coloque o tubo no banho-maria fervendo, por 1-2 minutos, e agite continuamente. Centrifugue rapidamente. Separe a solução do resíduo com uma pipeta capilar e transfira a solução límpida para um tubo de centrífuga.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter Hg_2Cl_2 e AgCl, e também $PbCl_2$ não dissolvido. Para removê-lo, adicione 1 ml de água, coloque o tubo no banho-maria fervendo, por 1 minuto. Centrifugue e rejeite o líquido sobrenadante. Trate o resíduo com 0,5 ml de solução diluída, aquosa, morna, de NH_3, agite e centrifugue.</td><td rowspan="3">Pode conter $PbCl_2$. Adicione 2 gotas de acetato de amônio e 1 gota de K_2CrO_4.
Precipitado amarelo de $PbCrO_4$.
Chumbo presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Preto. $Hg+Hg(NH_2)Cl$.
Mercúrio presente.</td><td>Pode conter $[Ag(NH_3)_2]^+$. Adicione HCl diluído ou HNO_3 diluído até se tornar ácido.
Precipitado branco de AgCl.
Prata presente.</td></tr>
</table>

Para maiores explicações, consulte notas da Tabela V.13, na Seção **V.9**.

O esquema recomendado para separação dos grupos II.A e II.B, e para separações dentro do grupo II.A, é apresentado na Tabela VI.13.

Tabela VI.13 Separação dos grupos II.A e II.B bem como separação dos catíons do grupo II.A em escala semimicro. O precipitado obtido com H_2S na presença de HCl diluído (~ 0,3M) pode conter os sulfetos HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS e também As_2S_3, Sb_2S_3 e SnS_2 (1). Trate o precipitado com 1,5 ml de solução 2M de KOH e aqueça em banho-maria por 3 minutos com agitação ocasional (CAUTELA, veja nota 2). Adicione 4 gotas de água de H_2S saturado recém-preparada; agite e centrifugue.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS e CdS. Lave uma vez o resíduo com 0,5 ml de água e reúna as lavagens ao primeiro centrifugado. Trate o precipitado com 1-1,5 ml de HNO_3 diluído; coloque num banho-maria fervendo e aqueça por 2-3 minutos com agitação. Centrifugue.</td><td>Pode conter metais do grupo II.B (Tabela VI.14, Seção VI.12).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Preto: HgS. Lave com 0,5 ml de água e rejeite as</td><td colspan="2">Pode conter Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}. Adicione excesso de NH_3 concentrada e centrifugue.</td></tr>
</table>

Tabela VI.13 Separação dos grupos II.A e II.B bem como separação dos cations do grupo II.A em escala semimicro (continuação)

<table>
<tr><td rowspan="4">lavagens. Trate o precipitado com 5 gotas de solução de NaOCl e 1 gota de HCl diluído. Aqueça no banho-maria por 1 minuto. À solução límpida, adicione 1-2 gotas de solução de $SnCl_2$.
Precipitado branco, tornando-se cinza ou preto.
Hg (II) presente.</td><th colspan="2">Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter $Bi(OH)_3$ e $Pb(OH)_2$. Adicione 1 ml de solução de NaOH, coloque no banho-maria fervendo por 2 minutos e centrifugue.</td><td rowspan="3">Pode conter $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Se incolor, Cu ausente: teste diretamente para Cd, passando H_2S por 10 segundos na solução amoniacal.
Precipitado amarelo de CdS.
Cd presente.
Se azul, Cu presente. Divida em duas partes desiguais. Porção menor (4). Acidifique com ácido acético e adicione 1 gota de solução de $K_4[Fe(CN)_3]$.
Precipitado marrom avermelhado em repouso por 2-3 minutos.
Cu presente.
Porção maior. Adicione solução de KCN gota a gota, com ag tação, até que a ç azul seja eliminac Passe H_2S por 30-40 segundos.
Precipitado amarelo de CdS.
Cd presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Pode ser $Bi(OH)_3$. Lave com 0,5 ml de água e rejeite as lavagens. Adicione 1 ml de reagente estanito de sódio (3) ao precipitado. Escurecimento imediato do precipitado.
Bi presente.
Alternativamente, dissolva um pouco do precipitado em 1-2 gotas de HNO_3 diluído. Coloque 1 gota da solução sobre papel de filtro umedecido com reagente cinchonina — iodeto de potássio.
Mancha vermelho-laranja.
Bi presente.</td><td>Pode conter $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Acidifique com ácido acético diluído, adicione 2 gotas de solução de K_2CrO_4.
Precipitado amarelo de $PbCrO_4$.
Pb presente.</td></tr>
</table>

Notas da Tabela VI.13. 1. O sulfeto de estanho (II) não é completamente solúvel em solução 2M de KOH. Por esta razão, emprega-se H_2O_2 na Tabela VI.11 de separação de grupo (Seção **VI.9**); o estanho (II) é oxidado a estanho (IV), formando o SnS_2, que se dissolve em KOH 2M ligeiramente quente.

2. Deve-se tomar grande cuidado no aquecimento da mistura de KOH. A mistura deve ser agitada constantemente com um bastão de agitação. O rosto não deve ser mantido sobre o tubo aquecido. A solução de hidróxido de potássio é uma substância perigosa por sua ação destrutiva sobre os olhos.

3. A solução de estanito de sódio é preparada tratando 1-2 gotas de solução de $SnCl_2$ com solução de NaOH, gota a gota, até que o precipitado inicial de $Sn(OH)_2$ se dissolva completamente. O resfriamento é desejável.

4. Alternativamente, acidifique com H_2SO_4 diluído, adicione 1-2 gotas de solução de $ZnSO_4$ e algumas gotas do reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio. Um precipitado violeta confirma a presença de Cu. O precipitado torna-se rapidamente visível, adicionando algumas gotas de álcool amílico e agitando; ele se aglutina e colore a camada orgânica.

VI.12 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO II.B EM ESCALA SEMIMICRO. Para esta separação, utiliza-se o centrifugado do grupo II.A. O esquema de separação esboçado na Tabela VI.14 liga-se, portanto, diretamente às tabelas da Seção **VI.11**. Se o método do polissulfeto de amônio foi adotado para a separação dos grupos II.A e II.B, o estudante deve adaptar o esquema dado na Tabela V.18 (Seção **V.12**) à escala semimicro.

Tabela VI.14 Separação dos catíons do grupo II.B em escala semimicro. O centrifugado do grupo do cobre (grupo II.A) pode conter AsO_3^{3-}, AsS_3^{3-}, SbO_2^-, SbS_2^-, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, SnS_3^{2-} e um pouco de HgS_2^{2-}. Transfira para um Erlenmeyer pequeno, adicione HCl concentrado gota a gota e com agitação, até que a mistura fique nitidamente ácida ao papel de tornassol. Trate com H_2S por 30-60 segundos para assegurar a completa precipitação dos sulfetos. A formação de um precipitado indica a possível presença de HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 e SnS_2. Centrifugue cerca de 2,5 ml da mistura, remova o líquido sobrenadante com uma pipeta conta-gotas e rejeite-o. Transfira o restante da mistura no matraz para o tubo de centrífuga, centrifugue, remova a solução e rejeite-a. Lave o resíduo com um pouco de água, remova completamente as águas de lavagem e rejeite-as (1). Trate o precipitado com 0,5-1 ml de HCl concentrado, coloque no banho-maria por 2-3 minutos e agite freqüentemente. Centrifugue: remova o centrifugado para um tubo de ensaio de 4 ml; lave o resíduo com 0,3 ml de HCl diluído e adicione as águas de lavagem ao conteúdo do tubo de ensaio.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter HgS e As_2S_3. Se amarelo, somente o As_2S_3 está presente. Lave o resíduo com 5 gotas de água. Rejeite as águas de lavagem. Trate o resíduo com 0,5 ml de NH_3 diluída, agite bem e centrifugue.</td><td rowspan="3">Pode conter Sb^{3+} e Sn^{4+}.
Divida em duas partes:
I) Torne alcalina qualquer uma das partes com solução concentrada de NH_3, adicione 0,3 g de ácido oxálico e passe H_2S por 20-30 segundos.
Precipitado laranja de Sb_2S_3.
Sb presente.
Ou a 2 gotas da solução numa placa de toque, adicione um cristal de $NaNO_2$, agite e adicione 2 gotas do reagente rodamina-B.
Coloração violeta.
Sb presente.
II) Na outra metade, introduza 2 cm de fio de ferro limpo ou 20 mg de limalhas de ferro e aqueça em banho-maria por 3-5 minutos. Centrifugue e trate o centrifugado límpido com 2 gotas de solução de $HgCl_2$.
Precipitado branco de Hg_2Cl_2 ou precipitado cinza de Hg.
Sn presente (2).
Ou trate 0,2-0,3 ml da solução com 5-10 mg de pó de Mg e adicione 2 gotas de solução de $FeCl_3$, 2-3 gotas de solução de ácido tartárico a 5%, 1-2 gotas de reagente dimetilglioxima e então solução de NH_3 diluída até se tornar básica.
Coloração vermelha.
Sn presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Se escuro (HgS), o Hg está presente.
Confirme como indicado na Tabela VI.13, se Hg não foi encontrado no grupo II.A.</td><td>Acidifique com HNO_3 diluído.
Precipitado amarelo de As_2S_3.
As presente.
Confirme então: centrifugue e rejeite as águas de lavagem. Dissolva o precipitado em 0,5 ml de NH_3 morna diluída, adicione 0,5 ml de H_2O_2 a 3% e aqueça em banho-maria por 3 minutos (para oxidar arsenito a arseniato). Adicione 4 gotas do reagente $Mg(NO_3)_2$ e agite. Precipitado branco, cristalino, de $Mg(NH_4)AsO_4$. Centrifugue e rejeite o centrifugado. Adicione 2 gotas de solução de $AgNO_3$ e 1 gota de ácido acético diluído. Resíduo vermelho-marrom de Ag_3AsO_4.</td></tr>
</table>

Notas da Tabela VI.14. 1. Se o grupo II.A estiver ausente, comece a partir deste ponto.
2. Se a proporção de Sb é grande, forma-se um depósito de Sb no fio de ferro, que tende a diminuir a velocidade de redução consideravelmente. É melhor então usar aparas ou pó de Mg para a redução. Como alternativa, a solução (contendo Sb e Sn) pode ser adicionada gota a gota ao fio de ferro, reagindo em HCl diluído.

Para explicações adicionais, devem ser consultadas as notas da Tabela V.19, Seção **V.12**.

VI.13 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III.A EM ESCALA SEMIMICRO. A precipitação dos catíons do grupo III.A foi descrita no esquema geral de separação (Tabela VI.11, Seção **VI.9**). O esquema esboçado na Tabela VI.15 começa com o resíduo obtido após a centrifugação.

Tabela VI.15 Separação dos catíons do grupo III.A em escala semimicro

Resíduo	
Lave com NH_3 aquosa diluída e rejeite as águas de lavagem. O precipitado pode conter $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ e alguma quantidade de $MnO_2.xH_2O$. Transfira o precipitado para um tubo de ebulição semimicro com ajuda de 2 ml de solução de NaOH; adicione 1 ml de solução de H_2O_2 a 3% ou 0,2 g de peroxiborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$. Ferva suavemente até eliminar o desprendimento de O_2 (cerca de 1 minuto). Transfira a mistura com ajuda de um pouco de água para um tubo de centrífuga. Centrifugue.	
Resíduo	**Centrifugado**
Pode conter $Fe(OH)_3$ e $MnO_2.xH_2O$. Lave com algumas gotas de água quente ou solução de NH_4NO_3 a 2% e adicione as águas de lavagem a *A*. Dissolva o precipitado em 0,5 ml de HNO_3 diluído e, se necessário, 2 gotas de solução de H_2O_2 a 3% ou 1 gota de solução saturada de H_2SO_3. Aqueça no banho-maria para decompor o excesso de H_2O_2. Divida a solução em duas partes: I) Adicione 1 gota de solução de $K_4[Fe(CN)_6]$. Precipitado azul. Ferro presente. A substância original, ou solução original, deve ser testada com $K_4[Fe(CN)_6]$ ou KSCN para determinar se Fe^{2+} ou Fe^{3+} estão presentes. II) Dilua com 1 ml de água, esfrie, adicione 10 mg de $NaBiO_3$, agite e deixe o sólido sedimentar. Solução violeta de MnO_4^-. Mn presente.	Pode conter $[Al(OH)_4]^-$ e CrO_4^{2-}: este é evidenciado pela cor amarela da solução. Divida a solução em 2 partes: I) Acidifique com ácido acético diluído e adicione 1 gota de solução de acetato de chumbo. Precipitado amarelo de $PbCrO_4$. Cr presente. Ou acidifique com HNO_3. Esfrie: adicione 0,3-0,5 ml de álcool amílico e 2 gotas de solução de H_2O_2 a 3%. Agite e deixe as 2 camadas se separarem. Se houver coloração de pentóxido de cromo na camada superior, o cromo está presente. A cor azul não dura muito, pois o composto é instável. II) Acidifique com HCl diluído (papel de tornassol) e então torne básico com solução aquosa de NH_3 e adicione 1 gota em excesso. Aqueça em banho-maria por 1 minuto. Precipitado branco e gelatinoso de $Al(OH)_3$. Al presente. Confirme Al desta maneira: centrifugue, lave com algumas gotas de água, dissolva o precipitado em HCl diluído, adicione 0,3 ml de solução de acetato de amônio e 1 gota do reagente "aluminon". Misture, deixe repousar por 30 segundos, alcalinize com solução amoníacal de carbonato de amônio. Um precipitado vermelho confirma a presença de Al.

Para maiores explicações, consulte notas da Tabela V.23, na Seção **V.14.**

VI.14 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III.B EM ESCALA SEMIMICRO. O esquema de separação esboçado na Tabela VI.16 inicia-se com os precipitados de sulfeto obtidos de acordo com as instruções da tabela geral de separação (Tabela VI.11, Seção **VI.9**). É a adaptação semimicro do método usado com ácido clorídrico – peróxido de hidrogênio, descrito na Tabela V.24, Seção **V.15**.

Para explicações do esquema da Tabela VI.16, consulte as notas da Tabela V.24, na Seção **V.15**.

Tabela VI.16 Separação dos catíons do grupo III.B em escala semimicro. O precipitado pode conter CoS, NiS, MnS e ZnS. Caso não apareça uma coloração preta, CoS e NiS estão ausentes. Agite o precipitado a frio com 1 ml de HCl M (1 volume de ácido concentrado: 10-12 partes de água) por 1-2 minutos. Centrifugue.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Centrifugado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Se for preto, pode conter CoS e NiS. Teste o resíduo com a pequena pérola de bórax.
Pérola azul.
Co presente.
Adicione 10-15 gotas de HCl diluído e 5 gotas de solução 1M de NaOCl, agite e coloque no banho-maria quente por 1-2 minutos. Transfira o líquido com a ajuda de 1 ml de água para um tubo de ebulição semimicro e leve à ebulição cuidadosamente para expelir Cl_2. Divida a solução em duas partes.
I) Adicione 0,5-1 ml de álcool amílico e 50 mg de NH_4SCN sólido e agite.
Coloração azul na camada de álcool.
Co presente.
II) Adicione 1 gota de solução de NH_4Cl, torne levemente alcalina com NH_3 e adicione 3-5 gotas de reagente dimetilglioxima.
Precipitado vermelho.
Ni presente.</td><td colspan="2">Pode conter Mn^{2+} e Zn^{2+} (possivelmente, traços de Co^{2+} e Ni^{2+}).
Transfira para um tubo de ebulição semimicro, ferva para expelir H_2S (teste com papel de acetato de chumbo), retorne o líquido ao tubo de centrífuga semimicro, esfrie, adicione excesso de solução de NaOH (0,5-1 ml) e 4 gotas de solução de H_2O_2 a 3%; aqueça num banho-maria por 3 minutos. Centrifugue.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Colorido escuro. Pode conter $MnO_2.xH_2O$ (mais traços de $Co(OH)_3$ e $Ni(OH)_2$). Dissolva o precipitado em 0,5 ml de HNO_3 diluído e 1-2 gotas de solução de H_2O_2 a 3%. Aqueça no banho-maria por 2-3 minutos para decompor o excesso de H_2O_2; esfrie. Adicione 50 mg de $NaBiO_3$, agite e deixe sedimentar.
Solução púrpura de MnO_4^-.
Mn presente.
Como alternativa, dissolva o precipitado em 0,5 ml de HNO_3 diluído com adição de 1-2 gotas de solução de H_2O_2 a 3%. Transfira para um tubo de ebulição semimicro com a ajuda de 0,5 ml de água e ferva para decompor o excesso de H_2O_2. Esfrie, adicione 0,5 ml de HNO_3 concentrado e 250 mg de PbO_2. Ferva por 1 minuto e deixe repousar.
Solução púrpura de MnO_4^-.
Mn presente.</td><td>Pode conter $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Divida em 2 partes.
I) Passe H_2S.
Precipitado branco de ZnS.
Zn presente. Use o teste II ou IIa.
II) Apenas acidifique com H_2SO_4, adicione 5 gotas de $CuSO_4$ em solução a 0,1% e 5 gotas de reagente tetratiocianatomercurato (II) de amônio e agite.
Precipitado violeta.
Zn presente.
IIa) Apenas acidifique com H_2SO_4, adicione uma gota de solução diluída de acetato ou nitrato de cobalto, 0,5 ml de reagente amônio e agite.
Precipitado azul-pálido.
Zn presente.</td></tr>
</table>

VI.15 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO IV EM ESCALA SEMIMICRO. Os catíons do grupo IV não podem ser

precipitados diretamente do filtrado do grupo III.B, por causa da alta concentração de íons amônio na solução. O efeito dos íons amônio nas subseqüentes separações dos grupos IV e V foi descrito minuciosamente na Seção **V.16** e não será repetido aqui. As operações descritas na tabela geral de separação de grupos (Tabela VI.11, na Seção **VI.9**) objetivam a remoção da maior parte dos íons amônio antes da precipitação dos carbonatos dos catíons do grupo IV.

Tabela VI.17 Separação dos catíons de grupo IV pelo método do sulfato, em escala semimicro. O precipitado pode conter $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $CaCO_3$. Trate o precipitado com 0,5 ml de ácido acético diluído e agite. Coloque num banho-maria até que o precipitado seja dissolvido. Dilua com 0,5 ml de água. Teste 3-4 gotas da solução quente para bário, adicionando 1-2 gotas de solução de K_2CrO_4. Um precipitado amarelo ($BaCrO_4$) indica presença de Ba.

Se Ba está presente, adicione um ligeiro excesso de solução de K_2CrO_4 (isto é, até que a solução adquira uma coloração laranja) ao remanescente da solução quente, e separe o precipitado de $BaCrO_4$ (*C*) por centrifugação. Alcalinize o centrifugado com solução de NH_3 e adicione excesso de solução de $(NH_4)_2CO_3$ ou, melhor, um pouco de Na_2CO_3 sólido. Coloque o tubo num banho-maria quente. Um precipitado branco indica $SrCO_3$ e/ou $CaCO_3$. Centrifugue e lave com um pouco de água quente. Dissolva o precipitado com 0,5-1 ml de ácido acético diluído e coloque o tubo num banho-maria quente para remover o excesso de CO_2 (solução *A*).

Se o bário está ausente, rejeite a porção usada no ensaio para bário e empregue o remanescente da solução (*B*) no teste para estrôncio e cálcio, após aquecimento em banho-maria por alguns minutos para expelir CO_2.

<table>
<tr><th rowspan="1">Resíduo (C)</th><th colspan="2">Solução A ou Solução B</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Amarelo: $BaCrO_4$.
Lave com água quente. Dissolva em algumas gotas de HCl concentrado, evapore quase à secura em um pequeno cadinho e aplique o ensaio da chama.
Chama verde amarelada.
Ba presente.
(Use o espectroscópio, se disponível.)</td><td colspan="2">Ajuste o volume para 2 ml (solução D) por evaporação ou diluição.
A 1 ml da solução, adicione 1 ml de $(NH_4)_2SO_4$ saturado e 0,1 g de tiossulfato de sódio, aqueça em banho-maria por 5 minutos e deixe repousar por um curto período de tempo. Centrifugue.
Ou, a 1 ml da solução, adicione 1 ml de trietanolamina e 1 ml de solução saturada de $(NH_4)_2SO_4$, aqueça em banho-maria, com agitação, por 5 minutos e deixe repousar por 1-2 minutos. Centrifugue.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Grande quantidade de $SrSO_4$. Lave com um pouco de água. Agite o precipitado com 3-4 gotas de água, transfira a suspensão por meio de um conta-gotas capilar ao papel de filtro quantitativo de 1 cm² contido num cadinho de 5 ml. Submeta-o à calcinação até carbonizar o papel, adicione 1-2 gotas de KCl concentrado e aplique o ensaio da chama.
Chama carmesim.
Sr presente.
(Use o espectroscópio, se disponível.)</td><td>Pode conter complexo de cálcio. (Se o Sr estiver ausente, use 1 ml de solução D.) Adicione algumas gotas de solução de $(NH_4)_2(COO)_2$ (1) e aqueça em banho-maria.
Precipitado branco de $Ca(COO)_2$.
Cálcio presente.
Confirme pelo ensaio da chama — chama vermelho-tijolo.
(Use o espectroscópio, se disponível.)</td></tr>
</table>

Como em escala macro, dois métodos são recomendados para a separação dos catíons do grupo IV. O método do sulfato é geralmente aceito, mesmo em escala semimicro, mas o método do nitrato é igualmente adequado. Os dois métodos são descritos nas Tabelas VI.17 e VI.18.

Nota da Tabela VI.17. 1. Se a trietanolamina foi empregada na separação de Sr e Ca, a adição de um pouco de ácido acético, até acidificar ligeiramente, pode auxiliar a precipitação.

Veja também as notas da Tabela V.26, na Seção **V.16**.

Tabela VI.18 Separação dos catíons do grupo IV pelo método do nitrato, em escala semimicro. O precipitado pode conter $BaCO_3$, $SrCO_3$ e $CaCO_3$. Trate o precipitado com 0,5 ml de ácido acético diluído, coloque num banho-maria quente e agite até que se dissolva. Dilua com 0,5 ml de água. Teste 3-4 gotas da solução quente para bário, por adição de 1-2 gotas de solução de K_2CrO_4. Um precipitado amarelo ($BaCrO_4$) indica a presença de bário.

Bário presente. Ao remanescente da solução quente, adicione um ligeiro excesso de solução de K_2CrO_4 (isto é, até que a solução adquira uma leve cor laranja) e centrifugue o precipitado de $BaCrO_4$ (*C*). Transfira o centrifugado (solução *A*), por meio de um conta-gotas capilar, para outro tubo de centrífuga; lave o precipitado com 0,5 ml de água e combine as águas da lavagem com a solução *A*.

Ba ausente. Rejeite a porção usada no ensaio para bário e empregue o remanescente da solução (*B*) no ensaio para estrôncio e cálcio, após aquecimento em banho-maria por alguns minutos para expelir CO_2.

Resíduo (*C*)	Solução *A* ou Solução *B*
Amarelo: $BaCrO_4$. Dissolva em algumas gotas de HCl concentrado, evapore à secura em um pequeno cadinho e aplique o ensaio da chama. Chama verde (ou verde amarelada). Bário presente. (Use o espectroscópio, se disponível.)	Torne alcalina com solução de NH_3 e adicione um excesso de solução de $(NH_4)_2CO_3$ ou, melhor, um pouco de Na_2CO_3 sólido. Coloque o tubo num banho-maria. Um precipitado branco indica a presença de $SrCO_3$ e/ou $CaCO_3$. Centrifugue: rejeite o centrifugado. Lave com 0,5 ml de água quente e centrifugue; remova o líquido sobrenadante completamente com um conta-gotas capilar. Adicione 4 gotas de HNO_3 a 83% (1) e esfrie numa corrente de água fria de torneira. Adicione mais 4-5 gotas de HNO_3, a 83%, com agitação, de um frasco conta-gotas T.K., até a introdução de 2 ml (2). Agite por 3-4 minutos e centrifugue.

Resíduo	Centrifugado (*D*)
Branco: $Sr(NO_3)_2$. Sr presente. Confirme pelo ensaio da chama. Chama carmesim. (Use o espectroscópio, se disponível.)	Pode conter Ca^{2+}. Transfira a maior parte do líquido para um tubo de ebulição semimicro ou pequeno cadinho e evapore quase à secura (NA CAPELA). Transfira para um tubo de centrífuga com auxílio de 0,5-1 ml de água, torne alcalino com solução de NH_3 e adicione um excesso de solução de $(NH_4)_2(COO)_2$ (3). Deixe repousar num banho-maria por 2-3 minutos. Precipitado branco de $Ca(COO)_2$. Ca presente. Centrifugue e confirme o Ca no precipitado pelo ensaio da chama. Chama vermelho-tijolo. (Use o espectroscópio, se disponível.) Alternativamente, confirme o cálcio pelo ensaio de $CaSO_4.2H_2O$ (microscópio) (4).

Notas da Tabela VI.18. 1. O HNO_3 a 83% (no qual $Sr(NO_3)_2$ é quase insolúvel) é preparado adicionando 100 g (68,0 ml) de HNO_3 concentrado (densidade = 1,42: cerca de 70%) a 100 g (66,2 ml) de HNO_3 esfumado (densidade = 1,5: cerca de 95%).
2. O frasco T.K. carregado com HNO_3 a 83% deve ser calibrado. O ácido deve ser adicionado gota a gota em uma proveta graduada de 5 ml, até que a marca de 2 ml seja atingida, e o número de gotas contado. É conveniente colocar um pequeno rótulo no frasco T.K., indicando o número de gotas por mililitro.
3. A adição de ácido acético diluído, até acidificar ligeiramente, pode auxiliar a precipitação de $Ca(COO)_2$.
4. Coloque 1 gota do centrifugado *D* sobre uma lâmina de microscópio e adicione 1 gota de ácido sulfúrico diluído. Concentre, colocando a lâmina sobre um microcadinho e aquecendo suavemente até que se inicie a cristalização. Examine os cristais num microscópio (com aumento de cerca de 100 vezes). Feixes de agulhas ou prismas alongados confirmam a presença de Ca.

Compare com as notas da Tabela V.27, na Seção **V.16**.

VI.16 IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO V EM ESCALA SEMIMICRO. Além de uma separação parcial do magnésio, não é possível separar os catíons do grupo V de outro grupo. No entanto, é fácil efetuar ensaios individuais para cada um deles. Como empregamos amônia e sais de amônio nas separações anteriores, não podemos testar os íons amônio no filtrado dos catíons do grupo IV. O ensaio para os íons amônio deve ser efetuado na amostra original.

Para identificar os catíons do grupo V, siga as instruções da Tabela VI.19.

Tabela VI.19 Identificação dos catíons do grupo V em escala semimicro. Trate o resíduo seco (contido num pequeno cadinho) com 1 ml de água, agite por 1 minuto e transfira para um tubo de centrífuga com o auxílio de mais 0,5 ml de água. Centrifugue (1).

Resíduo	Centrifugado
Dissolva em algumas gotas de HCl diluído e adicione 1 ml de água. Divida em duas partes desiguais; retenha a porção menor no tubo de centrífuga. I) Porção maior (2). Trate 0,25 ml de solução de oxina a 2% em ácido acético 2M com 1 ml de solução de amônia 2M. Adicione um pouco de NH_4Cl à solução de teste, seguida do reagente oxina amoniacal, e aqueça em banho-maria por 1-2 minutos (o odor de NH_3 deve ser evidente). Precipitado amarelo-pálido de "oxinato" de Mg. Mg presente. II) Porção menor. A 3-4 gotas, adicione 2 gotas de reagente "magneson", seguida de várias gotas de solução de NaOH até alcalinizar.	Divida em duas partes. I) Adicione 5-10 gotas do reagente acetato de uranilo e magnésio, agite e deixe repousar por 5 minutos. Precipitado cristalino amarelo. Na presente. Confirme pelo ensaio da chama Chama amarela persistente. II) Adicione 3 gotas de reagente hexanitritocobaltato (III) de sódio (ou 5 mg do reagente analítico sólido) e 2 gotas de ácido acético diluído, aqueça suavemente em banho-maria e deixe repousar por 3 minutos. Precipitado amarelo de $K_3[Co(NO_2)_6]$. K presente. Confirme pelo ensaio da chama e observe através de duas espessuras do vi-

Tabela VI.19 Identificação dos catíons do grupo V em escala semimicro (continuação)

Precipitado azul confirma a presença de Mg.	dro de cobalto (3): chama vermelha (carmesim), geralmente transitória.

Teste para amônio, colocando 10 mg da substância original com cerca de 0,5 ml de solução de hidróxido de sódio num tubo de ensaio semimicro (sem o aro saliente na boca) e fixe um tubo de filtração (Fig. II.30). Coloque uma tira de papel de tornassol vermelho ou de papel de nitrato de mercúrio no funil. Aqueça em banho-maria. Odor de amônia. O papel de tornassol vermelho torna-se azul. O papel de nitrato de mercúrio (I) torna-se preto. Amônio presente.

Notas da Tabela VI.19. 1. Se o resíduo se dissolve completamente (ou quase completamente) em água, dilua a solução resultante (após centrifugação, se necessário) para cerca de 1,5 ml e divida em três partes mais ou menos iguais: I) Use a porção maior para testar Mg com a solução de "oxina" preparada; confirme a presença de Mg, aplicando o ensaio de "magneson" com 3-4 gotas da solução. II) e III) Teste para Na e K, respectivamente, como descrito na tabela acima.
2. Sendo desejável efetuar o ensaio do Na_2HPO_4 para comparação com o de "oxina" para magnésio, trate a solução ácida com um pouco de NH_4Cl, seguido de solução diluída de NH_3 até se tornar alcalina, adicione 5-6 gotas de solução de Na_2HPO_4. Agite a mistura e deixe repousar por 3-5 minutos. Um precipitado cristalino, branco, de $Mg(NH_4)PO_4$ indica Mg. Centrifugue e lave o precipitado com 0,3 ml de água: rejeite as águas da lavagem. Dissolva o precipitado em 5 gotas de HCl diluído, aquecendo, se necessário. Adicione 1 gota do reagente "magneson" e então solução de NaOH até se tornar alcalino. Um precipitado azul confirma a presença de Mg.
3. Veja nota 4 da Tabela V.28, na Seção **V.17**.
As notas da Tabela V.28 na Seção **V.17** também podem ser úteis.

VI.17 MODIFICAÇÕES DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA PRESENÇA DE ANÍONS INTERFERENTES. A separação dos catíons, como descrita nas Seções **VI.9** a **VI.16**, sofre interferências, se aníons de certos ácidos orgânicos, borato, fluoreto, silicato e fosfato estão presentes. No decurso dos ensaios para aníons (Seções **VI.5** e **VI.6**), a presença ou ausência desses aníons foi verificada. Se eles estão presentes, os processos seguintes devem ser adaptados (na ordem em que são descritos).

Se for detectada a presença de *borato,* transfira o centrifugado do grupo II para um pequeno cadinho, aqueça para expelir o sulfeto de hidrogênio (não evapore à secura) e deixe esfriar. Adicione 2-3 gotas de ácido clorídrico concentrado e 5-6 gotas de metanol e aqueça em banho-maria até que a solução esteja quase evaporada à secura. Repita a adição de ácido clorídrico e metanol e evapore à secura em banho-maria. Se o borato for o único íon interferente, dissolva o resíduo em 2 ml de HCl 2M e prossiga a análise para catíons. O borato é volatilizado como borato de metila (VENENO).

Sendo encontrado *oxalato* ou *acetato,* adicione ao resíduo, do qual o borato foi removido (ou, se o borato estiver ausente, o centrifugado do grupo II que foi evaporado quase à secura), 1 ml de ácido clorídrico concentrado e 0,5 ml de ácido nítrico concentrado. Evapore lentamente quase à secura: use um cadinho. Deixe esfriar, então, adicione 1 ml de ácido clorídrico concentrado e 1 ml de ácido nítrico concentrado e evapore até a secura. Dissolva o resíduo em 2 ml de ácido clorídrico 2M e prossiga a análise para

catíons. A evaporação com a mistura $HCl-HNO_3$ destruirá os ácidos orgânicos e, simultaneamente, removerá qualquer quantidade de *fluoreto* que possa estar presente.

Se o *silicato* estiver presente, evapore o centrifugado do grupo II à secura, adicione 1 ml de ácido clorídrico concentrado e evapore à secura. Repita duas vezes a adição de ácido e evaporação. Aqueça o resíduo com 2 ml de ácido clorídrico 0,3M e centrifugue, prosseguindo a análise para catíons com a solução obtida.

Se o *fosfato* estiver presente, siga as instruções da Tabela VI.20.

Tabela VI.20 Remoção de fosfato das soluções em escala semimicro. Coloque o centrifugado do grupo II num tubo de ebulição semimicro (ou pequeno cadinho), ferva para expelir H_2S e adicione 1-2 gotas de HNO_3 concentrado (ou 5-10 gotas de água de bromo) e ferva suavemente por 1 minuto. Transfira para um tubo de ensaio de 4 ml com o auxílio de 0,5 ml de água. Adicione 1 gota da solução de NH_4Cl e 2-3 gotas do reagente nitrato de zircônio, aqueça em banho-maria por 2 minutos e centrifugue. Assegure a precipitação completa por adição de mais 1 gota do reagente nitrato de zircônio ao centrifugado. Se houver formação do precipitado, centrifugue novamente e repita o processo, até que a adição de 1 gota do reagente ao centrifugado límpido não tenha um efeito visível. Aqueça em banho-maria fervendo, com agitação, por 1 minuto; centrifugue. Lave com algumas gotas de água quente.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Centrifugado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Fosfato de zircônio.
Rejeite.</td><td colspan="2">Adicione 50 mg de NH_4Cl sólido (ou 0,25 ml de solução de NH_4Cl a 20%). Aqueça em banho-maria, adicione solução de NH_3 concentrada até se tornar alcalino e então 2 gotas em excesso. Coloque o tubo no banho-maria fervendo, por 3-5 minutos. Centrifugue. Lave com algumas gotas de água quente ou solução de NH_4NO_3 a 2%.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Centrifugado</th></tr>
<tr><td>Analise para o grupo III.A. O excesso de Zr será encontrado no resíduo após o tratamento com H_2O_2 e solução de NaOH (ou com peroxiborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$, e ebulição) e acompanhará $Fe(OH)_3$, se o Fe estiver presente.</td><td>Analise para os grupos III.B, IV e V.</td></tr>
</table>

Para maiores explicações, consulte as notas da Tabela V.20, na Seção **V.13.**

VI.18 SEPARAÇÕES POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL E DE CAMADA FINA. INTRODUÇÃO GERAL. As separações de certos catíons (incluindo alguns dos elementos "mais raros", examinados no capítulo VII) e aníons podem ser realizadas efetivamente por cromatografia em papel ou cromatografia de camada fina ou ambas.

Na cromatografia em papel, empregamos papel de filtro fabricado para esta finalidade. Em geral, vem em forma de uma fita de 2 a 5 cm de largura, da qual uma tira de comprimento necessário pode ser facilmente cortada. A técnica mais moderna de cromatografia de camada fina (CCF) emprega finas lâminas de óxido de alumínio, sílica-gel, celulose ou algum outro material, apoiadas numa lâmina metálica ou polímero. As camadas finas cromatográficas podem ser preparadas no laboratório, a partir de adsorventes obtidos no comércio. Uma espessa suspensão destes é feita com água (geralmente uma mistura de água adsorvente 2:1, peso/peso) e esta, então, espalhada sobre uma placa de metal com um dispositivo espalhador adequado.

As técnicas variam de dispositivo para dispositivo e as instruções do fabricante devem ser seguidas, sempre que forem preparadas placas de camadas finas. Também são encontradas no comércio lâminas de camadas finas já preparadas. Estas contêm o material ativo espalhado sobre um suporte de plástico. Os materiais cromatográficos de camada fina, especialmente as placas já confeccionadas, são muito mais caros que o papel cromatográfico, mas normalmente oferecem separações mais rápidas e mais claras que o papel. Os processos descritos na Seção **VI.20** podem ser efetuados sobre um papel cromatográfico lento (por exemplo, Whatman n.º 1) ou sobre uma camada fina de celulose (por exemplo, celulose Whatman).

Na cromatografia em papel ou camada fina, é colocada uma pequena quantidade de material (digamos, uma solução aquosa contendo uma mistura de catíons) sobre uma área limitada próxima das extremidades de uma tira de papel de filtro, ou camada fina, e deixa-se um solvente difundir-se a partir de uma extremidade do papel ou camada fina por ação capilar; sob condições adequadas e após um certo período de tempo (1 a 30 horas), a mistura terá se espalhado de sua área limitada de aplicação e estará separada, total ou parcialmente, nos seus componentes como áreas distintas. As áreas em forma de manchas ou faixas podem ser localizadas pela aplicação de reagentes químicos apropriados ao papel ou por fluorescência ultravioleta. A difusão do solvente e a separação resultante em manchas ou faixas são, às vezes, denominadas desenvolvimento do cromatograma; este termo é um tanto inadequado e não deve ser confundido, quando empregado no sentido acima, com o processo subseqüente de identificação, por meio do qual as áreas se tornam claramente visíveis por tratamento do papel ou camada fina com vários reagentes. Usaremos a expressão "desenvolvimento do cromatograma" para significar o tratamento do cromatograma após ter sido formado.

Para especificar a posição atingida por uma substância ou íon num cromatograma, foi introduzido o termo R_F, que é a relação entre a distância percorrida pela substância ou íon e a distância percorrida pela frente do solvente, medida do ponto de aplicação da mistura. A Fig. VI.2 ajudará a tornar clara a definição de R_F; em *a*, a tira de papel de filtro encontra-se imersa no solvente e apoiada num bastão de vidro; em *b*, AB indica onde a mancha da solução foi aplicada no início da experiência; em *c*, a posição de duas faixas (tornadas visíveis, por exemplo, espalhando com um reagente químico apropriado) C e D, e também de frente do solvente E, são indicadas. O valor R_F para a substância ou íon em C é x/z, e para a substância ou íon em D é y/z. Considera-se que, sob condições comparáveis, vários íons têm valores R_F característicos; geralmente, a separação por cromatografia em papel é possível, quando os valores R_F diferem em cerca de 0,1.

A posição de AB (uma linha a lápis) é fixada, aplicando 1 gota da solução com uma pipeta capilar ou microsseringa ao longo da linha. A distância percorrida pela substância ou íon é, em geral, tomada como a distância entre a linha AB e o "centro de gravidade" da faixa; o valor R_F resultante não leva em consideração a largura da faixa e também pode haver incerteza, se a faixa tiver bordas difusas.

Os valores de R_F são razoavelmente constantes, desde que seja mantido um controle rigoroso de todas as variáveis. Verifica-se, contudo, que os valores relativos de movimento são constantes com controle menos rígido, tornando possível que uma faixa sobre uma tira seja identificada por sua

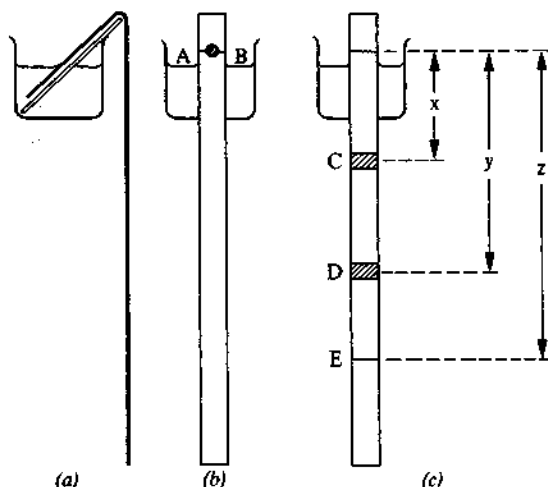



Fig. VI.2

posição referente à faixa conhecida. Além disso, com o grande número de ensaios de "toque" disponíveis para a detecção individual de íons inorgânicos, a necessidade de um conhecimento exato dos valores de R_F diminui. Sendo mantida a constância de pureza dos solventes, da temperatura e saturação da atmosfera, verifica-se que os valores R_F são influenciados, entre outros, pelos seguintes fatores:

a) A presença de outros íons, por exemplo, a presença de cloreto em separações efetuadas com soluções de nitrato.

b) A acidez da solução original; esta pode ser devida à necessidade de ácido na formação de um complexo que é solúvel num solvente orgânico, para evitar a hidrólise do sal etc.

c) O tempo de difusão de uma tira; às vezes, os valores R_F aumentam com o tempo de difusão, em relação ao início, e isto pode corresponder a um decréscimo no valor de movimento da frente do solvente.

d) A presença e concentração de outros catíons.

O interesse aqui não é discutir a teoria de cromatografia em papel, mas pode-se indicar que um fator importante é a distribuição do composto inorgânico entre um solvente orgânico e a água. Uma maneira pela qual a distribuição pode ser diversificada é a formação de complexos dos catíons com diferentes solventes orgânicos ou misturas de solventes.

A separação dos metais constituintes dos grupos comuns em análise qualitativa, e também a separação dos componentes de misturas contendo alguns dos metais menos comuns, serão examinadas. Algumas separações de aníons serão também abordadas.

Podem ser mencionadas algumas vantagens da cromatografia de camada fina e em papel:

I) O procedimento é simples e razoavelmente rápido.

II) Não são necessários aparelhos especiais e dispendiosos.

III) São requeridas apenas pequenas quantidades de materiais.

IV) O método foi utilizado com êxito na separação e detecção de grupos de metais difíceis de tratar pela análise qualitativa de rotina. Por exemplo, a

separação dos metais do grupo da platina entre si, o berílio do alumínio, o escândio das terras raras e do tório, e o háfnio do zircônio.

VI.19 APARELHAGEM E TÉCNICA PARA SEPARAÇÕES CROMATOGRÁFICAS. Na cromatografia em papel e de camada fina, podemos usar a técnica *ascendente* ou a *descendente*. Na primeira, o solvente move-se para cima, enquanto na segunda o solvente desce.

O método mais conveniente de desenvolver cromatogramas de camada fina é a técnica ascendente. Utiliza-se um recipiente grande ou um vaso de vidro que é coberto com uma lâmina de vidro ou fechado com uma rolha de cortiça. O solvente é derramado no fundo do vaso ou, se este for muito grande, coloca-se o solvente num pequeno béquer ou numa placa de Petri, no fundo do vaso. As placas de camada fina (2,5 cm de largura e 30-45 cm de comprimento) são colocadas no vaso, assegurando que sua extremidade inferior atinja o solvente. Às vezes, é conveniente revestir as paredes do vaso com tiras de papel de filtro; em outros casos, o vaso todo pode ser coberto com um saco de polietileno. Para os processos descritos na Seção **VI.20**, não é necessário fazer o revestimento, nem a cobertura dos vasos.

O solvente deve ser colocado no recipiente cerca de uma hora antes de ser introduzida a lâmina de camada fina. As placas são, então, desenvolvidas por um tempo fixado (quando a posição final da frente do solvente deve ser marcada) ou até uma distância fixada (12-35 cm), marcada a lápis. A amostra (2-5 μl) é tomada com uma microsseringa (por exemplo, do tipo Hamilton) ou micropipeta (Shandon) e gotejada num ponto na extremidade inferior da camada fina. A posição do ponto deve ser escolhida, de tal modo que não seja recoberta pelo solvente líquido, quando a placa de camada fina for colocada nele. A localização do ponto de partida deve ser claramente indicada por uma marca a lápis. Se for utilizada a placa mais larga de camada fina, podem ser desenvolvidos, simultaneamente, mais cromatogramas. Neste caso, as amostras individuais devem ser colocadas com intervalos de 1,5 cm ao longo da linha de partida.

Os cromatogramas são, então, desenvolvidos a uma temperatura constante e, finalmente, retirados do recipiente e secos. Um secador de cabelos pode ser usado para acelerar o processo de secagem.

Os cromatogramas secos são examinados com uma lâmpada ultravioleta ou revelados por aspersão com reagentes adequados ou ambos os métodos.

Na cromatografia em papel, uma técnica descendente pode ser mais conveniente (embora um método ascendente também possa ser empregado).

Para trabalhos de rotina em análise qualitativa, o aparelho mostrado na Fig. VI.3 é eficiente. Consiste num recipiente de vidro ou proveta graduada (digamos 50 cm por 7,5 cm), tampado com uma rolha de cortiça ou borracha com boa vedação, que tem um bastão de vidro fundido a uma navícula de vidro (a navícula, com as dimensões aproximadas, é mostrada na Fig. VI.4). A navícula fica suspensa cerca de 2,5 cm abaixo da rolha de cortiça e funciona como um recipiente para o solvente empregado nas separações. Dois braços laterais são fundidos ao bastão de vidro, logo acima da navícula de vidro, e atuam como suportes para um par de tiras de papel; somente uma tira de papel é mostrada na figura. A fim de saturar a atmosfera na proveta com solvente, uma camada deste é mantida no fundo da proveta; isso evitará efeitos de evaporação, perturbando o equilíbrio dos solventes que descem pelo papel. Em algumas separações, também é necessário controlar a quantidade

do vapor de água na atmosfera; para isso, coloca-se um béquer contendo água, solução saturada de sal ou ácido aquoso saturado com o solvente no fundo do recipiente. É vantajoso manter condições de temperatura bastante constantes, e para algumas separações, o aparelho todo é mantido em um gabinete ou banho termostaticamente controlado (± 1°). O tamanho do recipiente vedado ao ar deve ser dimensionado para as tiras estreitas do papel de filtro normalmente empregadas, pois, do contrário, com solventes voláteis, é difícil manter o equilíbrio da mistura de solventes difundindo-se no papel, o que é essencial para a separação.

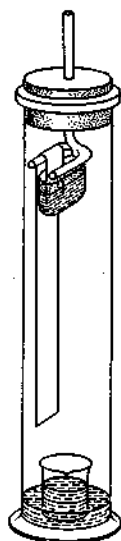
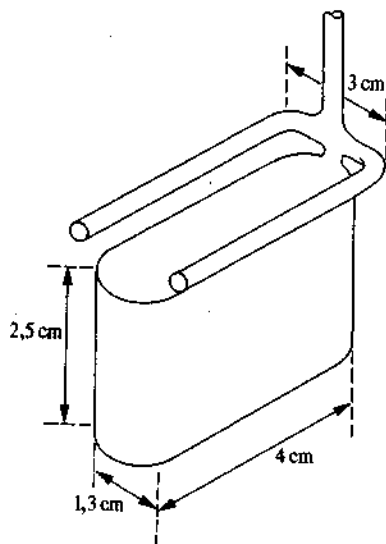



Fig. VI.3 Fig. VI.4

O processo permite a separação de 1-200 μg de íons; sob condições favoráveis, pode-se conseguir a separação de 1 mg (1 000 μg) de certos íons pela cromatografia. Os rolos de papel de filtro Whatman n.° 1, fornecidos pelos fabricantes, são cortados em tiras de 30-45 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. Uma leve marca a lápis é traçada transversalmente no papel, cerca de 8 cm da borda superior; isso indica a linha zero. Um volume conveniente da solução de teste (digamos 0,05 ml), contendo não mais que 1 mg dos metais misturados (como cloretos), é aplicado no centro da linha zero com a ajuda de uma micropipeta; a tira é sustentada horizontalmente até que o líquido seja absorvido. O toque forma essa mancha úmida de cerca de 2,5 cm²; geralmente, deixa-se secar por completo ao ar (cerca de uma hora), embora em certos casos o grau de secagem dependa da estabilidade química dos sais submetidos à separação. A tira é, então, suspensa verticalmente na proveta, com a extremidade superior imersa no solvente contido na navícula de vidro. A extremidade superior da tira pode ser mantida no fundo da navícula por meio de um bastão de vidro, mas com as duas tiras tocando o recipiente; o capilar e as outras forças são suficientes para sustentá-las, sem a necessidade de utilizar pesos. Após a difusão do solvente, papel abaixo, a uma distância suficiente que permita efetuar uma sepa-

ração (1-24 horas; isso ocorre quando a frente do solvente avançou 2,5 a 5 cm da extremidade inferior do papel), a tira é removida da proveta. A posição da frente do solvente deve ser marcada, enquanto a tira ainda está molhada com o solvente, pois, às vezes, se torna difícil localizá-la quando seca. Para alguns solventes misturados contendo água, pode haver duas frentes de solventes, uma de solvente seco (área inferior, esta posição é anotada) e outra frente de solvente úmido (área superior) na qual o papel está saturado com água. O solvente é então evaporado, isto é, as tiras são secas, prendendo-as com alfinetes ou clips num bastão de vidro, mantido a uma altura conveniente. A presença e a posição dos sais sobre a tira são detectadas por aspersão com um reagente adequado. O tipo simples de vaporizador mostrado na Fig. II.48, inserido num tubo de ensaio ou pequeno frasco, pode ser usado. (Sendo disponível, é mais satisfatório empregar uma forma comercial de vaporizador, operado por um dispositivo de pressão constante [$\sim$ 7 000 N m^{-2}].) Após aspersão, as faixas coloridas podem não atingir sua intensidade máxima, até que haja decorrido muito tempo.

Um grande número de reagentes orgânicos e inorgânicos têm sido usados. Os critérios aplicados na seleção de um reagente para a cromatografia em papel diferem daqueles comumente empregados na escolha de um reagente para análise de "toque". Não é necessário que o reagente seja específico para um certo íon, mas é desejável que apresente resultados para o maior número de íons. Os reagentes empregados incluem a difeniltiocarbazona (ditizona), ácido rubeânico, difenilcarbazida, alizarina, salicilaldoxima, morina, hexacianoferrato (II) de potássio, cromato de potássio, sulfeto de amônio e sulfeto de hidrogênio (como gás livre). Em várias ocasiões, são vantajosas as misturas de dois ou mais desses reagentes.

Para obter resultados repetitivos, as composições dos solventes empregados devem ser constantes. Em alguns casos, particularmente com solventes miscíveis em água, pequenas variações no conteúdo de água podem afetar de modo considerável a eficiência da separação. Todos os solventes usados devem ser de alta pureza.

Alguns dos solventes empregados são apresentados a seguir:

I) Álcool butílico normal saturado com ácido clorídrico 3M. Volumes iguais do álcool e ácido clorídrico 3M são agitados juntos; utiliza-se a camada superior.

II) Acetilacetona saturada com água; a 7,5 ml do solvente saturado, adicione 0,05 ml de ácido clorídrico concentrado e 2,5 ml de acetona seca. Este solvente é descrito como acetilacetona saturada com água e contendo 0,5% (v/v) [1] de ácido clorídrico (d = 1,18) [2] e 25% (v/v) de acetona seca.

III) Ácido acético glacial contendo 25% (v/v) de metanol seco.

IV) Acetona contendo 5% (v/v) de água e 8% (v/v) de ácido clorídrico (d = 1,18).

V) Piridina contendo 20% (v/v) de água e 1% (p/v) [3] de tiocianato de potássio.

VI) Metanol.

VII) Metiletilcetona contendo 30% (v/v) de ácido clorídrico (d = 1,18).

---

1. v/v = volume/volume. (N. do T.)
2. d = densidade. (N. do T.)
3. p/v = peso/volume. (N. do T.)

VIII) Cellosolve (éter etilenoglicol monoetil), contendo 20% (v/v) de ácido clorídrico ($d = 1,18$).

IX) Éter etílico contendo 2% (p/v) de cloreto de hidrogênio seco e 7,5% (v/v) de metanol seco.

X) Acetato de metila contendo 3% (v/v) de metanol e 10% (v/v) de água.

XI) Álcool butílico normal contendo 40% (v/v) de metanol seco.

XII) 2-metil-tetrahidroxifurano (tetrahidrosilvano), contendo 5% (v/v) de água e 10% (v/v) de ácido nítrico ($d = 1,42$).

XIII) Piridina contendo 10% (v/v) de água.

Os dados seguintes para a purificação dos solventes para a cromatografia em papel podem ser úteis:

Acetona. Refluxo com hidróxido de potássio sólido e permanganato de potássio por uma hora, e fracione. Use a fração de ponto de ebulição 56° ± 0,5°.

Metiletilcetona. Como para a acetona. Use a fração de ponto de ebulição 79,5°-80°.

Metil-n-propilcetona. Como para a acetona. Use a fração de ponto de ebulição 99°-102°.

Álcool metílico. Redestile o álcool comercial mais puro (sintético). Ponto de ebulição 63°.

Álcool butílico normal. Seque o sulfato de cálcio anidro, filtre e destile. Use a fração de ponto de ebulição 116,5°-117,5°.

Piridina. A marca Anala R é satisfatória.

Acetato de etila. Agite com solução saturada de cloreto de cálcio, seque com sulfato de cálcio anidro, filtre e destile. Ponto de ebulição 76,5°-77,5°.

Acetato de metila. Como para o acetato de etila. Ponto de ebulição 56,5°-57,5°.

Éter dietílico. Refluxo com permanganato de potássio alcalino, seque com sulfato de cálcio anidro, filtre e destile. Ponto de ebulição 35°. O éter está livre de peróxidos.

2-metil-tetrahidroxifurano (tetrahidrosilvano). Como para o éter dietílico. Ponto de ebulição 79°-80°.

VI.20 PROCESSOS PARA SEPARAÇÕES CROMATOGRÁFICAS SELETIVAS. A seguir, indicaremos alguns processos para cations e aníons específicos. Inicialmente, são descritas as separações dentro de grupos de cations e depois os procedimentos de maior interesse. Neste, incluem-se alguns dos íons e elementos "mais raros"; suas reações serão descritas no capítulo VII. Todos os processos são desenvolvidos para a técnica descendente da cromatografia em papel e podem ser rapidamente adaptados para a técnica ascendente da cromatografia de camada fina sobre celulose, com tempo de propagação mais curto. Uma vez que tais separações tenham sido realizadas, o estudante pode examinar a literatura para outros procedimentos específicos.

1. **Grupo I: Ag, Pb e Hg.** Os metais estão presentes como nitratos em ácido nítrico diluído. Pela análise de toque, a solução é colocada sobre papel e deixada secar ao ar por uma hora. O solvente consiste em álcool *n*-butílico, misturado com ácido acético glacial a 5% (v/v), seguido de água até a turbidez. A separação (eluição) prossegue por 12-16 horas numa atmosfera

saturada com o solvente. A tira é removida do recipiente de extração, seca ao ar e espalhada com solução de ditizona em clorofórmio a 0,05%.

	Valores de R_F	Cor da faixa
Pb	0,08	Rosa
Ag	0,16	Laranja
Hg (I)	0,85	Rosa-pálido

O cromatograma em papel também pode ser revelado por exposição ao gás sulfídrico, mas os resultados não são tão satisfatórios como com a ditizona.

2. **Grupo II.A: Hg, Pb, Bi, Cu e Cd.** Os metais estão presentes como cloretos em ácido clorídrico diluído. O solvente usado é o álcool *n*-butílico saturado com ácido clorídrico 3M. Para conseguir uma boa separação de cobre e chumbo, a tira deve ter ao menos 45 cm de comprimento. O solvente flui por 15-18 horas numa atmosfera saturada com respeito ao solvente orgânico e fase aquosa. Após a evaporação do solvente, é feita a aspersão com uma solução de ditizona em clorofórmio (0,05% p/v) sobre a tira. O chumbo produz uma coloração pálida com a ditizona e é melhor detectado aspergindo uma solução aquosa de ácido rodizônico na parte superior da tira de papel.

	Valores de R_F	Reagente	Cor da faixa
Cu	0,20	Ditizona	Marrom-púrpura
Pb	0,27	Ácido rodizônico	Azul brilhante
Bi	0,59	Ditizona	Púrpura
Cd	0,77	Ditizona	Púrpura
Hg (II)	0,81	Ditizona	Rosa-pálido

3. **Grupo II.B: As, Sb e Sn.** A separação de uma mistura dos três elementos é uma operação difícil. Os metais estão presentes como seus cloretos mais baixos em ácido clorídrico diluído 2-4M. Utiliza-se a análise de toque para testar a solução sobre o papel, deixada secar no ar por 15 minutos. O solvente consiste em 7,5 ml de acetilacetona (ponto de ebulição 137°-141°), saturada com água e tratada com 0,05 ml de ácido clorídrico concentrado e 2,5 ml de acetona (suficiente acetona para dar uma solução límpida). A separação prossegue por uma hora numa atmosfera saturada com referência a uma solução saturada de acetilacetona em água; o movimento do solvente é de cerca de 15 cm. Os complexos formados são muito estáveis, particularmente o de estanho ($R_F = 1$). A tira é removida do recipiente de extração, o solvente é deixado evaporar por vários minutos e a tira recebe uma aspersão de solução de clorofórmio e ditizona (0,005% p/v), antes que esteja completamente seca, e então é deixada secar completamente. O estanho é detectado na frente do solvente.

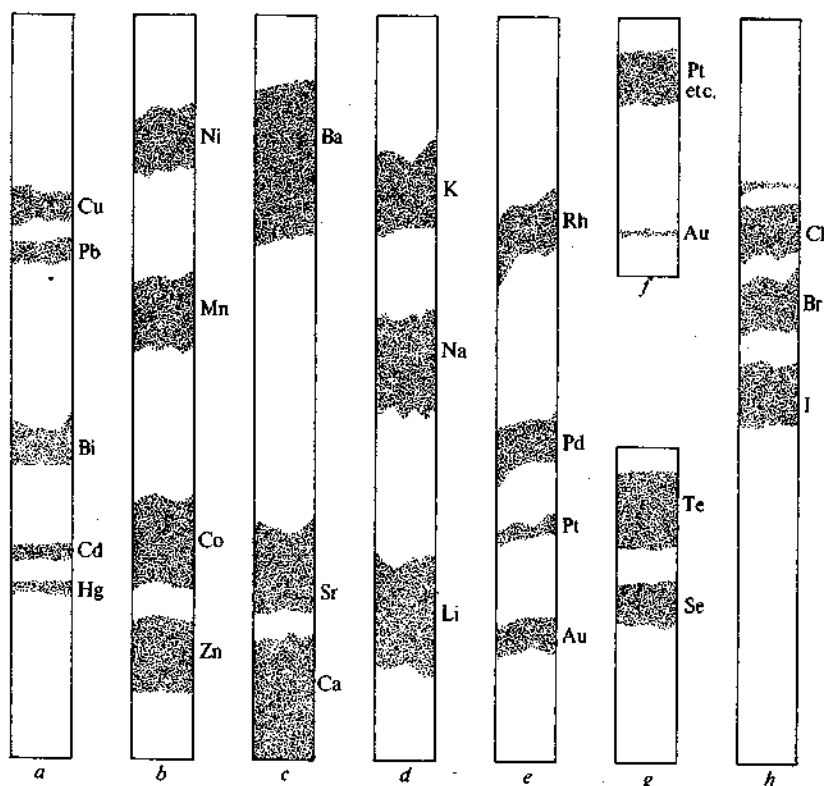



Fig. VI.5

	Valores de R_F	Cor da faixa
As	0,2	Amarela
Sb	0,5	Vermelha
Sn	1,0	Púrpura

4. **Grupo III.A: Fe, Al e Cr.** A principal dificuldade consiste na separação do alumínio e cromo. Os metais estão presentes como cloretos em ácido clorídrico 5M. O solvente empregado é o ácido acético glacial, contendo 25% (v/v) de metanol seco. Utiliza-se a análise de toque para testar a solução sobre papel de filtro e deixa-se evaporar até a secura ao ar. A eluição prossegue por 12 horas numa atmosfera saturada com referência aos solventes misturados; o uso de uma solução saturada de carbonato de potássio, para manter uma umidade baixa, melhora a separação. Após a evaporação do solvente, a tira é cortada, ao longo do comprimento, em duas partes. Uma é aspergida com uma solução alcoólica saturada de alizarina, alcalinizada por exposição ao vapor de amônia e, então, aquecida. O alumínio surge como uma faixa vermelha bem separada de uma faixa púrpura, devido ao ferro. A outra parte da tira é aspergida primeiro com peróxido de sódio aquoso

0,5M e então com solução de benzidina a 0,05% em ácido acético 2M; o cromo é evidenciado por uma faixa azul brilhante, logo atrás do alumínio. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

5. **Grupo III.B: Ni, Co, Mn e Zn.** Os metais estão presentes como cloretos em ácido clorídrico diluído. O solvente usado é a acetona, contendo 5% (v/v) de água e 8% (v/v) de ácido clorídrico (d = 1,18). A separação é conduzida numa atmosfera saturada com referência ao solvente. A tira é seca (após um movimento do solvente, de cerca de 25 cm), exposta aos vapores de amônia e então aspergida com uma solução alcoólica saturada de alizarina contendo ácido rubeânico a 0,1% e salicilaldoxima a 1%. Os seguintes resultados são obtidos (veja também Fig. VI.5*b*).

	Valores de R_F	Cor da faixa
Ni	0,07	Azul
Mn	0,3	Marrom
Co	0,6	Marrom
Zn	0,9	Púrpura

6. **Grupo IV: Ca, Sr e Ba.** Esta é uma separação difícil. Os metais estão presentes como cloretos. O solvente utilizado é a piridina, contendo 20% (v/v) de água e 1% (p/v) de tiocianato de potássio. A eluição prossegue por 5-6 horas numa atmosfera saturada com respeito à piridina e também com uma umidade relativa entre 65 e 80%, que se atinge pelo uso de solução aquosa saturada de nitrato ou cloreto de amônio. A frente do solvente move-se cerca de 20 cm. A tira é secada e então pulverizada com uma solução alcoólica saturada de alizarina para identificar Ca e com solução aquosa a 0,5% (p/v) de rodizonato de sódio recém-preparada para revelar Ba e Sr. Os valores de R_F são: Ca 0,95; Sr 0,75; Ba 0,15 (veja Fig. VI.5*c*).

7. **Grupo V: Na, K e Li.** Os metais estão presentes como cloretos em solução neutra. O solvente usado é o metanol. A posição das faixas do cloreto de metal alcalino é detectada, pulverizando com nitrato de prata 0,1M e fluoresceína saturada em álcool a 50%, e então secando a tira. Os valores de R_F são: Li 0,8; Na 0,5; K 0,1 (veja Fig. VI.5*d*).

8. **Metais alcalinos e alcalino-terrosos: Be, Ca, Sr, Ba, Mg; Na, K e Li.** Os dados experimentais relatados a seguir permitem a separação de Be, Mg, Ca, Sr e Ba; Mg, Na e K; e de Li, Na e K. Os metais estão presentes como acetatos em solução de ácido acético diluído. O solvente é uma mistura de 80% de etanol e 20% (v/v) de ácido acético 2M. A eluição prossegue por cerca de 24 horas. O cromatograma em papel, após secagem na estufa a 60°C, é revelado pulverizando com solução aquosa de ácido violúrico (ácido 5-isonitroso-barbitúrico) e então secado a 60°C. Os valores de R_F e as cores das faixas estão na tabela a seguir.

9. **Separação dos halogenetos: F, Cl, Br e I.** Os aníons estão presentes como sais de sódio. O solvente usado é a piridina contendo 10% (v/v) de água, ou acetona contendo 20% (v/v) de água. A eluição é conduzida por 1 e meia

Metal	Valores de R_F	Cor da faixa
Be	0,86	Verde amarelada
Mg	0,76	Vermelha amarelada
Ca	0,68	Laranja
Sr	0,55	Violeta avermelhada
Ba	0,43	Vermelho-pálida
Li	0,76	Violeta avermelhada
Na	0,56	Violeta avermelhada
K	0,45	Violeta

a 2 horas numa atmosfera saturada com vapor de solvente. Após a evaporação do solvente proveniente da tira, esta é cortada longitudinalmente. Uma parte é pulverizada com nitrato de prata 0,1M e fluoresceína saturada em álcool a 50%, e a outra pulverizada com reagente zircônio—alizarina. Após a secagem, os halogenetos são claramente visíveis como faixas características, que, quando observadas sob luz ultravioleta, aparecem como áreas escuras sobre um fundo fluorescente. Os valores de R_F estão relacionados na tabela abaixo (veja também Fig. VI.5*h*).

Íons	Piridina — 10% de H_2O	Acetona — 20% de H_2O
Fluoreto	0,00	0,25
Cloreto	0,24	0,51
Brometo	0,47	0,62
Iodeto	0,71	0,77

10. **Separações de vários aníons.** Usando uma mistura de solventes composta de álcool *n*-butílico, piridina e solução 1,5M de amônia nas proporções de 2:1:2, obtêm-se os seguintes valores de R_F para sais de sódio ou de potássio: cloreto 0,24; brometo 0,36, iodeto 0,47; clorato 0,42, bromato 0,25, iodato 0,09; nitrito 0,25; nitrato 0,40; arsenito 0,19; arseniato 0,05; fosfato 0,04; e tiocianato 0,56. As posições dos aníons podem ser detectadas, pulverizando com nitrato de prata amoniacal; o iodeto de potássio e o ácido clorídrico são especialmente efetivos para cloratos, bromatos e iodatos. Os valores de R_F dão a base para a separação de várias misturas de aníons, por exemplo, cloreto e iodeto, brometo ou iodeto e nitrato.

11. **Alumínio e berílio.** Os metais estão presentes como cloretos em ácido clorídrico diluído. O solvente consiste em álcool *n*-butílico a 80% e ácido clorídrico a 20%. A frente do solvente move-se cerca de 20 cm após a eluição por uma noite. As posições das faixas do alumínio e berílio surgem pulverizando com uma solução alcoólica de 8-hidroxiquinoleína. As faixas são fluorescentes sob luz ultravioleta. A fluorescência intensifica-se por secagem do papel e exposição aos vapores de amônia. Os valores de R_F são: Al 0,03; Be, cerca de 0,3.

Este procedimento permite a detecção de 2 μg de Al na presença de 300 μg de Be e vice-versa; traços de berílio podem ser assim detectados em sais de Al, e traços de Al em sais de berílio.

12. **Separação de mercúrio de outros metais.** O procedimento possibilita que 1 μg de Hg seja identificado na presença de um grande excesso de Pb,

Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn e Zn. Os metais estão presentes como cloretos. O solvente usado é o acetato de metila contendo 3% (v/v) de metanol e 10% (v/v) de água.

A solução de teste não deve conter mais que 5% (v/v) de ácido clorídrico concentrado e deve ter um *p*H < 2. Ela é colocada numa tira de papel e deixada evaporar por 10-15 minutos. A difusão do solvente ocorre numa atmosfera saturada com respeito ao vapor de uma solução saturada de acetato de metila em água, e a tempertura é mantida constante em 22°. O solvente move-se a uma distância considerável em 20-30 minutos, para efetuar uma separação completa. Após a evaporação do solvente, a tira é alcalinizada por exposição aos vapores de amônia e então pulverizada com uma solução a 1% de difenilcarbazida em álcool. O mercúrio é indicado por uma faixa azul estreita na frente seca do solvente.

13. **Metais platínicos: Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os e Au.** Os metais estão presentes como seus cloretos ou cloretos duplos com sódio. O solvente usado é a metiletilcetona, contendo 30% (v/v) de ácido clorídrico ($d = 1{,}18$); ele é recém-preparado. A solução é colocada na tira de papel e deixada secar completamente ao ar. A atmosfera no recipiente de separação é saturada com respeito ao solvente. Para a detecção de Pt, Pd, Au e Rh, a solução 0,5M de cloreto de estanho (II) em ácido clorídrico diluído é um reagente revelador adequado. Uma mistura de cloreto de estanho (II) e iodeto de potássio em solução é um tanto mais sensível. O irídio é reduzido a tricloreto de irídio incolor pelo cloreto de estanho (II), mas pode ser reoxidado a tetracloreto marrom por água de cloro. O rutênio e o ósmio são detectados, pulverizando com uma solução de tiouréia em ácido clorídrico 5M. É necessário um aquecimento moderado para revelar as cores completamente.

Os valores de R_F são: Ru 0,08; Rh + Ir 0,10; Pd 0,60; Pt 0,80; Au 0,95. A separação dos quatro elementos, Rh, Pt, Pd e Au, é comparativamente fácil (veja também Fig. VI.5*e*).

14. **Ouro a partir dos metais platínicos.** Os metais estão presentes como cloretos em ácido clorídrico (concentração$\gg$ 2M). O solvente é o éter dietílico, contendo 2% (w/v) de cloreto de hidrogênio seco e 7,5% (v/v) de metanol seco. A solução é colocada sobre papel de filtro e a tira é secada durante 1 hora somente. A separação é processada numa atmosfera de vapor de solvente. A mistura de solvente extrai o ouro numa faixa estreita na frente do solvente, enquanto os metais platínicos permanecem na área original; o reagente revelador é o cloreto de estanho (II) 0,25M em ácido clorídrico diluído. É fácil detectar 1 μg de ouro na presença de mais de 100 vezes a quantidade de metais platínicos (veja também Fig. VI.5*f*).

15. **Selênio e telúrio.** Os elementos estão presentes como selenito e telurito em solução de ácido nítrico diluído. A mistura é colocada no papel e secada completamente ao ar. O solvente é o álcool *n*-butílico seco, contendo 4% (v/v) de metanol seco. A atmosfera no recipiente de separação é saturada com referência ao vapor do solvente, e a umidade relativa é também mantida a 50% por meio de uma solução saturada de nitrato de cálcio. O solvente é deixado difundir 8-10 cm tira abaixo (cerca de 2 horas). Após a

evaporação do solvente, a tira é pulverizada com cloreto de estanho (II) 0,5M em ácido clorídrico diluído. O telúrio é indicado por meio de uma faixa preta (R_F 0,1) e o selênio por meio de uma faixa laranja (R_F 0,5). É possível detectar 1-5 μg de Se na presença de 1 mg de Te, por este método (veja também Fig. VI.5g).

16. **Escândio, tório e terras raras.** Os metais estão presentes como nitratos em solução diluída de ácido nítrico. O solvente é 2-metiltetrahidroxifurano (tetrahidrosilvano), contendo 5% (v/v) de água e 10% (v/v) de ácido nítrico (d = 1,42). A mistura é colocada sobre o papel e secada completamente ao ar. A umidade relativa dentro do recipiente de extração é mantida a 80%, por meio de uma solução saturada de cloreto de amônio. Após o solvente ter-se difundido cerca de 15 cm tira abaixo, ela é deixada evaporar e colocada por cerca de 10 minutos numa atmosfera de vapor de amônia. O cromatograma em papel é, então, pulverizado com uma solução alcoólica de alizarina e finalmente com ácido acético 2M. Os seguintes resultados são obtidos:

	R_F	**Cor da faixa**
Th	0,96	Azul-violeta
Sc	0,17	Violeta
Terras raras	0,00	Azul-violeta

O escândio também pode ser separado das terras raras, usando acetato de metila contendo 10% (v/v) de água e 5% (v/v) de ácido nítrico (d = 1,42) como solvente. A tira é submetida a uma difusão do solvente de 25 cm. O escândio é, então, detectado numa tira estreita (R_F 0,17), mas o tório forma uma faixa mais difusa.

17. **Urânio nos minérios.** É preparada uma solução da amostra a 10%, aproximadamente, contendo 25-50% de ácido nítrico livre (por volume), por um método adequado (por exemplo, fusão com hidróxido de potássio ou peróxido de sódio, seguido de tratamento com ácido nítrico). Uma porção da amostra (0,05 ml) é colocada sobre o papel de filtro e deixada secar ao ar. O solvente consiste em 2-metiltetrahidroxifurano (tetrahidrosilvano) saturado com água e ao qual foi adicionado ácido nítrico concentrado suficiente para dar 2,5-10% de concentração de ácido nítrico. A tira de papel é removida, quando a frente do solvente se mover a 5-7 cm além da faixa de teste, e é secada em uma corrente de ar aquecido. O urânio move-se numa estreita faixa, perto da frente do solvente. O papel é pulverizado com uma solução a 1% de hexacianoferrato (II) de potássio. Aparece uma mancha marrom na presença de urânio. A quantidade de urânio pode ser avaliada por comparação com manchas padronizadas preparadas com quantidades conhecidas de urânio (0,1-200 μg).

18. **Zircônio e háfnio.** Esta separação deve ser considerada como um dos maiores feitos da cromatografia inorgânica em papel. Os metais estão presentes como nitratos de zirconila e hafnila; os nitratos básicos devem estar ausentes, pois são estáticos. A mistura é melhor preparada, digerindo

a amostra a 80°C com ácido nítrico concentrado e evaporando o excesso de ácido à mesma temperatura, sob pressão reduzida; o produto dá uma solução límpida, quando dissolvido em água.

O solvente é preparado por adição vagarosa de 30 ml de ácido nítrico concentrado (d = 1,42) a 70 ml de diclorotrietilenoglicol; a mistura é estável por 2-3 dias, à temperatura ambiente. Um total de 150 µg de misturas de óxido pode ser manipulado com uma tira de papel Whatman n.º 1 de 3 cm de largura. A solução (0,02 ml) é aplicada ao papel e, sem secagem, imediatamente transferida para o recipiente de extração. Deixa-se difundir o cromatograma por 18 horas; o solvente move-se cerca de 3 cm por hora e escorre da extremidade da tira ao final do período considerado. A tira úmida é pulverizada com uma solução saturada de alizarina em etanol, contendo 5% (v/v) de ácido clorídrico 2M. A tira é, então, aquecida de modo suave para que nunca fique completamente seca; ela recebe nova pulverização com o reagente, se necessário. As linhas vermelhas características das lacas de zircônio e háfnio aparecem lentamente contra o fundo amarelo do reagente. São obtidas faixas estreitas com valores de R_F de 0,1 para o Hf e 0,2 para o Zr. É possível detectar 2 µg de cada metal e também a presença de cerca de 2% de Hf no nitrato de zircônio comercial.

VII

REAÇÕES DOS ÍONS MENOS COMUNS

VII.1 INTRODUÇÃO. Nos capítulos anteriores, a discussão foi restrita aos catíons e aníons que ocorrem mais freqüentemente nas amostras comuns. Tendo estudado as reações, separações e identificações desses íons, o estudante deve agora concentrar-se nos assim chamados elementos "mais raros". Muitos, como o tungstênio, molibdênio, titânio, vanádio e berílio, têm importantes aplicações industriais.

O termo elementos "mais raros", empregado no sentido de sua ocorrência comparativamente rara e limitada disponibilidade, deve agora ser considerado impróprio em muitos casos. Grandes quantidades de alguns desses elementos são bastante utilizadas e a amplitude de suas aplicações cresce lenta mas seguramente. Alguns exemplos podem ser mencionados: o uso de molibdênio, tungstênio, titânio e berílio na indústria do aço; do tungstênio na manufatura de lâmpadas incandescentes, e do titânio e urânio na indústria de tintas. A interpretação do termo elementos "mais raros", como é aplicada aos elementos descritos neste capítulo, é talvez melhor aceita no sentido de sua ocorrência comparativamente rara em análise qualitativa de rotina.

Para economia de espaço, a maioria das equações simples foi omitida. Os elementos foram classificados, tanto quanto possível, em grupos simples com os quais o estudante já está familiarizado, e os métodos de separação já foram brevemente indicados, Desse modo, tálio e tungstênio estão no grupo I; molibdênio, ouro, platina, selênio, telúrio e vanádio estão no grupo II; e berílio, titânio, urânio, tório e cério no grupo III. A presença de vanádio será revelada pela cor azul e ausência de precipitado a ser produzido pelo sulfeto de hidrogênio em solução ácida; seu isolamento efetivo como sulfeto é efetuado pela adição de ácido à solução de sulfeto de amônio no grupo III.B. Espera-se que o material contido neste capítulo seja suficiente para capacitar o estudante a detectar a presença de um ou dois dos íons menos comuns.

VII.2 TÁLIO, Tl (A_r = 204,34) — TÁLIO (I). O tálio é um metal pesado com características semelhantes ao chumbo. Funde a 302,3°C. O tálio metálico pode ser facilmente dissolvido em ácido nítrico; ele é insolúvel em ácido clorídrico.

O tálio forma os íons tálio (I) monovalente e o tálio (III) trivalente, sendo o primeiro de grande importância analítica. Os íons tálio (III) são

menos freqüentemente encontrados em soluções, uma vez que eles tendem à hidrólise em soluções aquosas, formando precipitado de hidróxido de tálio (III). Os íons tálio (I) podem ser oxidados a íons tálio (III) em meio ácido com os íons permanganato e hexacianoferrato (III), bem como com dióxido de chumbo, cloro gasoso, água de bromo ou água-régia (mas não com ácido nítrico concentrado). A redução de íons tálio (III) a tálio (I) é facilmente efetuada por cloreto de estanho (II), ácido sulfuroso, íons ferro (II), hidroxilamina ou ácido ascórbico.

Reações dos íons tálio (I). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,025M de sulfato de tálio (I), Tl_2SO_4, ou então uma solução 0,05M de nitrato de tálio (I), $TlNO_3$. Todos esses compostos são ALTAMENTE VENENOSOS.

1. *Ácido clorídrico diluído:* precipitado branco de cloreto de tálio (I), TlCl, escassamente solúvel a frio, porém mais solúvel em água quente (compare com Pb).

2. *Solução de iodeto de potássio:* precipitado amarelo de iodeto de tálio (I), TlI, quase insolúvel em água; também é insolúvel em solução de tiossulfato de sódio frio (método de separação e diferença do chumbo).

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste fracamente ácida numa placa de toque preta ou sobre um vidro de relógio enegrecido. Adicione 1 gota da solução de iodeto de potássio a 10% e, quando surgir um precipitado, 1-2 gotas de solução de tiossulfato de sódio a 2%. Produz-se um precipitado amarelo.

Sensibilidade: 0,6 μg de Tl. *Concentração limite*: 1 em 80 000.

O iodeto de potássio remove o mercúrio como tetraiodomercurato (II), $[HgI_4]^{2-}$, enquanto o tiossulfato de sódio dissolve o chumbo e a prata como tiossulfatos complexos.

3. *Solução de cromato de potássio:* precipitado amarelo de cromato de tálio (I), Tl_2CrO_4, insolúvel em ácidos nítrico ou sulfúrico diluídos a frio.

4. *Sulfeto de hidrogênio:* não precipita na presença de ácidos minerais diluídos. A precipitação incompleta de sulfeto de tálio (I) preto, Tl_2S, ocorre em soluções neutras ou de ácido acético.

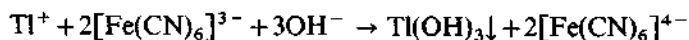
5. *Solução de sulfeto de amônio:* precipitado preto de sulfeto de tálio (I), Tl_2S, solúvel em ácidos minerais. O precipitado é oxidado a sulfato de tálio (I), Tl_2SO_4, por exposição ao ar.

Em virtude da ligeira solubilidade do cloreto de tálio (I), uma parte do tálio é também precipitada no grupo III.B (compare com o chumbo). Ele é, contudo, freqüentemente precipitado com íons do grupo II.

6. *Solução de hexanitritocobaltato (III) de sódio:* precipitado vermelho-claro de hexanitritocobaltato (III) de tálio (I), $Tl_3[Co(NO_2)_6]$.

7. *Solução de ácido cloroplatínico:* precipitado amarelo-pálido de hexacloroplatinato (IV) de tálio (I), $Tl_2[PtCl_6]$, quase insolúvel em água (solubilidade 0,06 g ℓ^{-1} a 15°C).

8. *Solução de hexacianoferrato (III) de potássio:* precipitado marrom de hidróxido de tálio (III) em solução alcalina:

$$Tl^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3OH^{-} \rightarrow Tl(OH)_3\downarrow + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Um resultado semelhante é obtido com hipoclorito de sódio, hipobromito de sódio ou peróxido de hidrogênio em solução alcalina.

9. *Solução de tiocianato de amônio:* precipitado branco de tiocianato de tálio (I), TlSCN; o precipitado é dissolvido em água quente.

10. *Ensaio da chama:* todos os sais de tálio exibem uma coloração verde característica, quando introduzidos na chama incolor do bico de Bunsen. Quando examinados através do espectroscópio, apenas uma linha fina pode ser vista, em 535 nm, em contraste com o bário que exibe diversas linhas entre 510 e 550 nm (Fig. II.5, na Seção **II.2**).

VII.3 TÁLIO, Tl (A_r = 204,34) — TÁLIO (III). As propriedades físico-químicas gerais do tálio foram examinadas na Seção **VII.2.**

Reações dos íons tálio (III). Para o estudo destas reações, use uma solução 0,2M de cloreto de tálio (III), $TlCl_3$.

1. *Solução de hidróxido de sódio ou amônia:* precipitado marrom de hidróxido de tálio (III), insolúvel em excesso do reagente (diferente dos sais de tálio (I), que não dão precipitados), porém são facilmente solúveis em ácido clorídrico.

2. *Ácido clorídrico:* nenhum precipitado (diferença dos sais de tálio (I)).

3. *Solução de cromato de potássio:* nenhum precipitado (diferença dos sais de tálio (I)).

4. *Solução de iodeto de potássio:* precipitado preto-marrom, provavelmente uma mistura de iodeto de tálio (I) e iodo.

5. *Sulfeto de hidrogênio:* reduzido a tálio (I) com precipitação de enxofre. Se o ácido for neutralizado, o sulfeto de tálio (I), Tl_2S, será precipitado.

6. *Ensaio da chama:* veja Seção **VII.2**, reação 10.

Separação. O elemento pode ser precipitado como TlCl no grupo I, separado de AgCl e Hg_2Cl_2 por dissolução em água fervendo, e do $PbCl_2$ por meio de H_2SO_4 diluído; o tálio pode ser então precipitado como TlI por adição de solução de KI. Ele também pode ser separado do chumbo por precipitação como iodeto e tratamento com solução de $Na_2S_2O_3$, na qual o PbI_2 isolado é solúvel. A reação 6 (Seção **VII.2**) e o ensaio da chama são ótimos testes confirmatórios.

O tálio não precipitado no grupo I, como TlCl, será por fim encontrado no precipitado do grupo III.B. É melhor dissolver o precipitado do grupo III.B em ácido nítrico diluído, ferver para expelir o H_2S, adicionar algumas gotas de ácido sulfuroso e ferver para expelir o excesso de SO_2. A solução resultante é, então, vertida sobre um excesso de solução de carbonato de sódio, quando então ocorrerá a precipitação dos carbonatos de cobalto, níquel, manganês e zinco. O tálio permanece em solução como carbonato de tálio (I) e pode ser precipitado como sulfeto de tálio (I), Tl_2S, por adição de solução de sulfeto de amônio.

VII.4 TUNGSTÊNIO, W (A_r = 183,85) — TUNGSTATO. O tungstênio sólido é um metal branco; pulverizado, é cinza. Seu ponto de fusão é extremamente alto (3 370°C). O metal é insolúvel em ácidos, incluindo a água-régia. Para dissolver o tungstênio metálico, em primeiro lugar, deve ser levado à ignição num fluxo de oxigênio, e o trióxido de tungstênio, WO_3, que se forma, pode então ser fundido com hidróxido de sódio sólido em um cadinho de ferro. O material fundido após a solidificação será, então, dissolvido em água, formando os íons tungstato, WO_4^{2-}.

Os tungstatos formam ácidos complexos com os ácidos fosfórico, bórico e silícico; o ácido túngstico não pode, portanto, ser precipitado a partir desses compostos pelo ácido clorídrico. Normalmente, os complexos podem ser decompostos, aquecendo com ácido sulfúrico concentrado, sendo liberado o ácido túngstico.

Reações dos íons tungstato. Para o estudo destas reações, use uma solução aquosa 0,2M de tungstato de sódio, $Na_2WO_4.2H_2O$.

1. *Ácido clorídrico diluído:* precipitado branco de ácido túngstico hidratado, $H_2WO_4.H_2O$, a frio; fervendo a mistura, esta é convertida no ácido túngstico amarelo, H_2WO_4, insolúvel em ácidos diluídos. Resultados semelhantes são obtidos com ácidos nítrico ou sulfúrico diluídos, mas não com ácido fosfórico. Os tartaratos, citratos e oxalatos inibem a precipitação do ácido túngstico. O precipitado é solúvel em solução de amônia diluída (distinção do $SiO_2.xH_2O$).

2. *Ácido fosfórico:* precipitado branco de ácido fosfotúngstico, $H_3[PO_4(W_{12}O_{36})].5H_2O$, solúvel em excesso do reagente.

3. *Sulfeto de hidrogênio:* nenhum precipitado em solução ácida.

4. *Solução de sulfeto de amônio:* nenhum precipitado, mas se a solução for posteriormente acidificada com ácido clorídrico diluído, um precipitado marrom de trissulfeto de tungstênio, WS_3, é produzido. O precipitado dissolve-se em solução de sulfeto de amônio, formando um íon tiotungstato, WS_4^{2-}.

5. *Zinco e ácido clorídrico:* se uma solução de um tungstato é tratada com ácido clorídrico e então adicionado zinco, produz-se uma coloração (ou um precipitado) azul. O produto é chamado "azul-de-tungstênio" e tem uma composição próxima da fórmula W_2O_5.

6. *Solução de cloreto de estanho (II):* precipitado amarelo que se torna azul por aquecimento com ácido clorídrico concentrado.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1-2 gotas da solução de teste com 3-5 gotas do reagente cloreto de estanho (II) numa placa de toque. Ocorre um precipitado (ou coloração) azul de azul-de-tungstênio, W_2O_5.

Sensibilidade: 5 μg de W. *Concentração limite*: 1 em 10 000.

O molibdênio dá uma reação semelhante. Se, contudo, um tiocianato é adicionado, o íon complexo de cor vermelha $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ é formado, e por adição de ácido clorídrico concentrado, a coloração vermelha desaparece e a coloração azul devida ao tungstênio permanece.

O ensaio de toque é conduzido como se segue, na presença de molibdênio. Coloque 1 gota de ácido clorídrico concentrado sobre papel de filtro ou de reação à gota e pingue 1 gota da solução de teste no centro da mancha. Um tungstato produz uma mancha amarela. Adicione 1 gota de solução de tiocianato de potássio a 10% e 1 gota de cloreto de estanho (II) saturado. Uma mancha vermelha, devida a $[Mo(SCN)_6]^{3-}$, é produzida, mas desaparece, quando uma gota de ácido clorídrico concentrado é adicionada, e uma coloração azul, devida ao azul-de-tungstênio, permanece.

Sensibilidade: 4 μg de W. *Concentração limite:* 1 em 12 000.

7. *Solução de sulfato de ferro (II):* precipitado marrom, que se torna branco por adição de ácido clorídrico diluído e depois amarelo por aquecimento (diferença dos molibdatos).

8. *Solução de nitrato de prata:* precipitado amarelo-pálido de tungstato de prata, solúvel em solução de amônia, decomposto por ácido nítrico com a formação do ácido túngstico hidratado, de cor branca.

9. *Ensaio de $KHSO_4$—H_2SO_4—fenol (reação de Defacqz):* o sólido (ou o resíduo obtido por evaporação da solução à secura) é aquecido com 4-5 vezes o seu peso de hidrogenossulfato de potássio, lentamente, até a fusão; a temperatura é mantida até que o material fundido fluido esteja límpido. O material fundido frio é agitado com ácido sulfúrico concentrado. Adicionando alguns miligramas de fenol a algumas gotas da solução de ácido sulfúrico, uma intensa coloração vermelha é produzida (diferença do molibdato). Uma coloração violeta avermelhada é obtida, se a hidroquinona substituir o fenol. O ensaio é altamente sensível e detectará 2 μg de tungstato.

Aqueça alguns miligramas do sólido desconhecido com 10-20 mg de hidrogenossulfato de potássio e 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado num pequeno cadinho de porcelana, deixe esfriar e adicione algumas gotas de fenol sólido. Uma coloração vermelha é produzida.

10. *Ensaio por via seca:* pérola de sal microcósmico. Chama oxidante, incolor ou amarelo-pálida; chama redutora, azul, mudando para vermelho-sangue por adição de sulfato de ferro (II).

Separação. O tungstênio é precipitado no grupo I e encontra-se associado com Ag no filtrado amoniacal da separação de grupo. O filtrado é quase neutralizado com HCl diluído (qualquer precipitado formado será mantido em solução por adição de solução de amônia) e a prata é precipitada como AgI por adição de solução de KI. O filtrado é concentrado, acidificado com HCl diluído e são aplicadas as reações 5, 6 ou 9.

VII.5 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATIONS DO GRUPO I NA PRESENÇA DE TÁLIO E TUNGSTÊNIO. A separação e identificação de Hg (I), Ag, W, Pb e Tl (I) são descritas na Tabela VII.1.

VII.6 MOLIBDÊNIO, Mo (A_r = 95,94) — MOLIBDATO. O molibdênio é um metal branco prateado, duro e pesado. Em forma pulverizada, é cinza. Funde a 2 622°C. O metal é resistente a álcalis e ácido clorídrico. O ácido nítrico diluído dissolve-o lentamente; o ácido nítrico con-

centrado torna-o passivo. O molibdênio pode ser facilmente dissolvido em água-régia ou numa mistura de ácido nítrico concentrado e fluoreto de hidrogênio.

Tabela VII.1 Separação e identificação dos cations do grupo I na presença de Tl e W. O precipitado pode conter $PbCl_2$, AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl e ácido túngstico ($WO_3.xH_2O$). Lave o precipitado no filtro com porções de 2 ml de HCl 2M, depois mais 2-3 vezes com porções de 1 ml de água fria e rejeite as águas da lavagem. Transfira o precipitado* para um tubo de ebulição ou pequeno béquer e ferva com 10-15 ml de água. Filtre a quente.

<table>
<tr><th colspan="3">Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="3">Pode conter Hg_2Cl_2, AgCl e ácido túngstico. Lave o precipitado várias vezes com água quente até que as águas de lavagem não produzam nenhum precipitado com solução de K_2CrO; isso assegura completa remoção do Pb e Tl.
Derrame 5 ml de solução de NH_3 aquecida e diluída repetidamente através do filtro.</td><td colspan="2">Pode conter Pb^{2+} e Tl^+; estes podem cristalizar-se por resfriamento.
Evapore até desprender fumaças com 2-3 ml de H_2SO_4 concentrado, esfrie, dilua para 10-20 ml, esfrie e filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Se for preto, consiste em $Hg(NH_2)Cl$ + Hg.
Hg (I) presente.</td><td colspan="2">Pode conter $[Ag(NH_3)_2]^+$ e WO_4^{2-}. Quase neutralizado com HCl diluído, adicione suficiente solução diluída de NH_3 para redissolver qualquer precipitado que se forme. Adicione solução de KI e filtre.</td><td rowspan="3">Se for branco, consiste em $PbSO_4$. Este é solúvel em solução de acetato de amônio; a solução de K_2CrO_4, então, precipita o $PbCrO_4$ amarelo, insolúvel em ácido acético 2M.
Pb presente.</td><td rowspan="3">Pode conter Tl^+.
Neutralize com solução diluída de NH_3 e adicione solução de KI. Precipitado amarelo de TlI, insolúvel a frio em solução de $Na_2S_2O_3$.
Tl presente.
Confirme pelo ensaio da chama; intensa chama verde. (Use espectroscópio, se disponível.)</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Amarelo-pálido (AgI).
Ag presente.</td><td>Pode conter WO_4^{2-}.
Evapore até atingir um pequeno volume, acidifique com HCl diluído, adicione 3 ml de $SnCl_2$, ferva, adicione 3 ml de HCl concentrado e aqueça outra vez à ebulição.
Coloração ou precipitado azul.
W presente.
Confirme pela reação de Defacqz.</td></tr>
</table>

* Um precipitado gelatinoso também pode ser sílica hidratada, que é parcialmente precipitada aqui a partir de silicatos sujeitos à decomposição pelos ácidos.

O molibdênio forma compostos com números de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6. Dentre estes, os molibdatos são os mais importantes (com número de oxidação +6). Os molibdatos são os sais do ácido molíbdico, H_2MoO_4. Este ácido tende a polimerizar-se com a perda de moléculas de água. Assim, o molibdato de amônio comercial é, de fato, um *heptamolibdato* no qual os íons $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ estão presentes. Por questão de simplicidade, a fórmula MoO_4^{2-} será usada neste texto, sempre que se referir aos molibdatos.

Reações de molibdatos, MoO_4^{2-}. Para o estudo destas reações, use uma solução de molibdato de amônio a 4,5%, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, que é aproximadamente 0,25M para molibdato, MoO_4^{2-}.

1. *Ácido clorídrico diluído:* precipitado branco ou amarelo de ácido molíbdico, H_2MoO_4, proveniente de soluções concentradas solúveis em excesso de ácido mineral.

2. *Sulfeto de hidrogênio:* com um pouco do gás e uma solução acidificada de molibdato, produz-se uma coloração azul. A passagem posterior de sulfeto de hidrogênio produz um precipitado marrom de trissulfeto, MoS_3, que é solúvel em solução de sulfeto de amônio a uma solução contendo tiomolibdato, $[MoS_4]^{2-}$, do qual MoS_3 é reprecipitado por adição de ácidos. A precipitação em solução ácida é incompleta a frio; uma precipitação mais extensa é obtida pela passagem prolongada do gás na solução em ebulição e sob pressão. A precipitação é quantitativa com excesso de sulfeto de hidrogênio a 0°C na presença de ácido fórmico.

3. *Agentes redutores:* zinco, solução de cloreto de estanho (II) etc. colorem uma solução de molibdatos, acidificada com ácido clorídrico diluído, de azul (provavelmente devido a Mo^{3+}), depois verde e finalmente marrom.

4. *Solução de tiocianato de amônio:* coloração amarela em solução acidificada com ácido clorídrico diluído, tornando-se vermelho-sangue por adição de zinco ou cloreto de estanho (II) devido à formação de hexatiocianatomolibdato (III), $[Mo(SCN)_6]^{3-}$; este último é solúvel em éter. A coloração vermelha é produzida na presença de ácido fosfórico (diferença do ferro).

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota de solução de tiocianato de potássio ou amônio a 10% sobre um papel de filtro quantitativo ou sobre um papel de reação à gota. Adicione 1 gota de solução saturada de cloreto de estanho (II). Uma mancha vermelha é obtida.

Sensibilidade: 0,1 µg de Mo. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

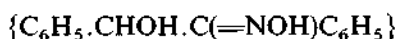
Se o ferro estiver presente, uma mancha vermelha aparece inicialmente, mas esta desaparece por adição da solução de cloreto de estanho (II), ou solução de tiossulfato de sódio. Os tungstatos reduzem a sensibilidade do ensaio (Seção **VII.4**, reação 6).

5. *Solução de fosfato de sódio:* precipitado amarelo, cristalino, de fosfomolibdato de amônio na presença de excesso de ácido nítrico (fosfatos, Seção **IV.28**, reação 4).

6. *Solução de hexacianoferrato (II) de potássio:* precipitado marrom avermelhado de hexacianoferrato (II) de molibdênio insolúvel em ácidos mi-

nerais diluídos, mas facilmente solúvel em álcalis cáusticos e amônia (diferença dos hexacianoferratos (II) de uranilo e cobre (II)).

7. *Reagente α-benzoinoxima ou reagente "cupron":*

$$\{C_6H_5.CHOH.C(=NOH)C_6H_5\}$$

A solução de molibdato é fortemente acidificada com ácido sulfúrico diluído e 0,5 ml do reagente adicionado. Produz-se um precipitado branco.

8. *Ensaio do xantato de potássio ou etilxantogenato de potássio,* $\{SC(SK)OC_2H_5\}$*:* quando uma solução de molibdato é tratada com um pouco de xantato de potássio sólido e então acidificada com ácido clorídrico diluído, produz-se uma coloração vermelho-púrpura. Com grandes quantidades de molibdênio, o composto separa-se como gotas oleosas escuras que são facilmente solúveis em solventes orgânicos, tais como benzeno, clorofórmio e dissulfeto de carbono. Ao produto de reação foi dada a fórmula $MoO_2[SC(SH)(OC_2H_5)]_2$. Diz-se que o ensaio é específico para molibdatos, embora cobre, cobalto, níquel, ferro, cromo e urânio interfiram sob condições excepcionais. Grandes quantidades de oxalatos, tartaratos e citratos diminuem a sensibilidade do ensaio.

A técnica do ensaio de toque, para a qual a reação é particularmente bem adaptada, é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste, quase neutra ou fracamente ácida, numa placa de toque, introduza um pequeno cristal de xantato de potássio, seguido de 2 gotas de ácido clorídrico 2M. Obtém-se uma intensa coloração vermelho-violeta.

Sensibilidade: 0,04 µg de Mo. *Concentração limite:* 1 em 250 000.

9. *Reagente fenilidrazina* $(C_6H_5.NHNH_2)$*:* uma coloração (ou precipitado) vermelha é produzida, quando os molibdatos e uma solução ácida de fenilidrazina reagem. Esta é oxidada pelo molibdato a um sal de diazônio, que se junta ao excesso de base na presença do molibdato para produzir um composto colorido.

Misture 1 gota da solução de teste e 1 gota do reagente numa placa de toque. Uma coloração vermelha aparece.

Sensibilidade: 0,3 µg de Mo. *Concentração limite:* 1 em 150 000.

Alternativamente, coloque 1 gota do reagente no papel de reação à gota e imediatamente adicione 1 gota da solução de teste. Um anel vermelho forma-se ao redor da gota.

O Se, Te, Sb (III), Sn (IV), tungstato, vanadato e oxalato interferem.

Sensibilidade: 0,1 µg de Mo. *Concentração limite:* 1 em 300 000.

O reagente consiste em uma solução de 1 parte de fenilidrazina dissolvida em 2 partes de ácido acético glacial.

10. *Solução de sulfato de ferro (II):* coloração marrom avermelhada. Por adição de ácido mineral diluído, a cor muda para azul; torna-se mais pálida e mais verde por aquecimento, mas retorna ao azul por resfriamento (diferença do tungstato).

11. *Ensaio por via seca:* a) Pérola de sal microcósmico. Chama oxidante, amarela a verde enquanto quente e incolor quando fria; chama redutora. marrom quando quente, verde quando fria.

b) Evaporação com ácido sulfúrico concentrado em cápsula ou cadinho de porcelana: uma massa azul (contendo "azul-de-molibdênio") é obtida. A cor azul desaparece por diluição com água.

Separação. O molibdênio aparece juntamente com As, Sb, Sn, Au e Pt nos processos normais de análise. Por acidificação da solução amarela de sulfeto de amônio, extração e ebulição com HCl concentrado, o MoS_3 surge com o As_2S_3. A mistura de ambos é dissolvida em HNO_3, o As removido com o reagente nitrato de magnésio ou com mistura magnesiana e o Mo detectado no filtrado pelos ensaios 4, 8 ou 11b.

Veja também a Tabela VII.4, na Seção **VII.14**.

VII.7 OURO, Au (A_r = 196,97) — OURO (III). O ouro é um metal pesado com sua característica cor amarela. Em forma pulverizada, é marrom avermelhado. Funde a 1 064,8°C.

O ouro é resistente a ácidos; só a água-régia pode dissolvê-lo, formando os aníons tetracloroaurato (III), $[AuCl_4]^-$. O ouro dissolve-se lentamente em cianeto de potássio, formando os aníons dicianoaurato (I), $[Au(CN)_2]^-$. Partindo tanto de suas formas monovalente como trivalente, o ouro pode ser facilmente reduzido a metal. Os compostos de ouro (I) são menos estáveis que os de ouro (III).

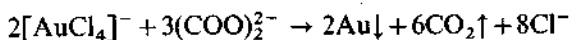
Reações dos íons ouro (III) [tetracloroaurato (III)]. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,33M de cloreto de ouro (III) comercial que, na realidade, é o tetracloroaurato (III) de hidrogênio, $H[AuCl_4].3H_2O$.

1. Sulfeto de hidrogênio: precipitado preto de sulfeto de ouro (I), Au_2S (comumente misturado com um pouco de ouro livre), que a frio é insolúvel em ácidos diluídos, mas bastante solúvel em solução de sulfeto de amônio amarelo, da qual é reprecipitado por ácido clorídrico diluído. Um precipitado marrom de ouro metálico, juntamente com o sulfeto de ouro (I) e enxofre, é obtido por precipitação de uma solução quente; é também amplamente dissolvido por solução de sulfeto de amônio amarelo.

$$2[AuCl_4]^- + 3H_2S \rightarrow Au_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6H^+ + 8Cl^-$$

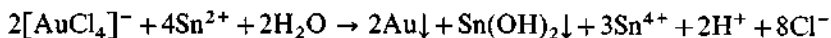
2. Solução de amônia: precipitado amarelo de "ouro fulminante", cuja fórmula parece ser $Au_2O_3.3NH_3 + NH(ClNH_2Au)_2$, mas a composição exata ainda não está totalmente estabelecida. A substância seca explode por aquecimento ou percussão.

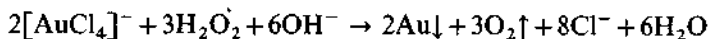
3. Solução de ácido oxálico: o ouro é precipitado como um fino pó marrom (ou, às vezes, como um espelho) a partir de soluções neutras a frio (diferença da platina e outros metais do grupo II). Sob condições apropriadas, o ouro é obtido no estado coloidal como uma solução vermelha, violeta ou azul:

$$2[AuCl_4]^- + 3(COO)_2^{2-} \rightarrow 2Au\downarrow + 6CO_2\uparrow + 8Cl^-$$

Resultados semelhantes são obtidos com a solução de sulfato de ferro (II). A redução também ocorre com sais de hidroxilamina e hidrazina e ácido ascórbico.

4. Solução de cloreto de estanho (II): precipitado púrpura, "púrpura-de-cassius", que consiste em um composto de adsorção de hidróxido de

estanho (II), $Sn(OH)_2$, e ouro coloidal, em soluções neutras ou fracamente ácidas. Em soluções extremamente diluídas, só uma coloração púrpura é produzida. Se a solução for fortemente acidificada com ácido clorídrico, um precipitado marrom-escuro de ouro puro é formado:

$$2[AuCl_4]^- + 4Sn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Au\downarrow + Sn(OH)_2\downarrow + 3Sn^{4+} + 2H^+ + 8Cl^-$$

5. *Peróxido de hidrogênio:* o metal finamente dividido é precipitado na presença de solução de hidróxido de sódio (distinção da platina). O metal precipitado parece preto-marrom à luz refletida e verde azulado por transparência:

$$2[AuCl_4]^- + 3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 2Au\downarrow + 3O_2\uparrow + 8Cl^- + 6H_2O$$

6. *Solução de hidróxido de sódio:* precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ouro (III), $Au(OH)_3$, de soluções concentradas. O precipitado tem propriedades anfóteras; ele se dissolve em excesso de álcalis, formando o íon tetrahidroxiaurato (III), $[Au(OH)_4]^-$.

7. *Reagente* p-*dimetilaminobenzilideno-rodanina* (para fórmula, veja prata, Seção **III.6**, reação 11): precipitado vermelho-violeta em soluções neutras ou fracamente ácidas. Os sais de prata, mercúrio e paládio dão compostos coloridos com o reagente e, portanto, devem estar ausentes.

Umedeça uma tira de papel de reação à gota com o reagente e seque-o. Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou fracamente ácida sobre ele. Obtém-se uma mancha (ou anel) violeta.

Sensibilidade: 0,1 μg de Au. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

O reagente consiste numa solução de *p*-dimetilaminobenzilideno-rodanina a 0,3% em acetona.

8. *Ensaio por via seca:* todos os compostos de ouro, quando aquecidos sobre carvão vegetal com carbonato de sódio, produzem partículas metálicas, maleáveis e amarelas, que são insolúveis em ácido nítrico, mas solúveis em água-régia. A solução de água-régia deve ser evaporada à secura, dissolvida em água e os ensaios 1, 3 ou 4 aplicados.

Separação. O ouro é comumente detectado e determinado por via seca. Por via úmida, ele é precipitado pelo H_2S no grupo II, dissolvido pela solução de sulfeto de amônio amarelo e reprecipitado desta última por HCl concentrado junto com As_2S_3 e MoS_3. A separação de As_2S_3 e MoS_2 é efetuada por HNO_3 concentrado, no qual o precipitado de ouro é insolúvel. O ouro pode, então, ser dissolvido na água-régia e identificado pelas reações 1, 3 ou 4. Veja também a Tabela VII.2, na Seção **VII.14.**

VII.8 PLATINA, Pt (A_r = 195,09). A platina é um metal branco acinzentado, dúctil, maleável e pesado, com uma densidade de 21,45 g cm^{-3} e ponto de fusão de 1 773°C.

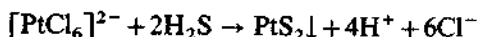
É um metal nobre, não atacado por ácidos diluídos ou concentrados, exceto água-régia que dissolve a platina, formando os íons hexacloroplatinato (IV):

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3[PtCl_6]^{2-} + 4NO\uparrow + 6H^+ + 8H_2O$$

Os álcalis fundidos e peróxidos alcalinos atacam a platina; portanto, estes nunca devem ser fundidos em cadinho de platina. Em seus compostos, a

platina pode ser mono, di, tri, tetra e hexavalente, sendo a platina tetravalente a mais importante na prática analítica.

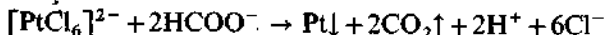
Reações do íon hexacloroplatinato (IV), $[PtCl_6]^{2-}$. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,5M de ácido hexacloroplatínico (hexacloroplatinato (IV) de hidrogênio).

1. *Sulfeto de hidrogênio:* precipitado preto (ou marrom-escuro) do dissulfeto, PtS_2 (possivelmente contendo um pouco de platina elementar), lentamente formado a frio, mas de forma rápida por aquecimento. O precipitado é insolúvel em ácidos concentrados, mas dissolve-se em água-régia e também em solução de polissulfeto de amônio; é reprecipitado desta última solução de tiossal por ácidos diluídos:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2H_2S \rightarrow PtS_2\downarrow + 4H^+ + 6Cl^-$$

2. *Solução de cloreto de potássio:* precipitado amarelo de hexacloroplatinato (IV) de potássio, $K_2[PtCl_6]$, proveniente de soluções concentradas (diferença do ouro). Um resultado semelhante é obtido com solução de cloreto de amônio.

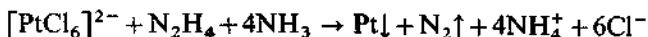
3. *Solução de ácido oxálico:* nenhum precipitado de platina (diferença do ouro). As soluções de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio também não precipitam platina metálica.

4. *Formiato de sódio:* pó preto de platina metálica, proveniente de soluções neutras em ebulição:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2HCOO^- \rightarrow Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 2H^+ + 6Cl^-$$

5. *Zinco, cádmio, magnésio ou alumínio:* todos estes metais precipitam platina finamente dividida:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2Zn \rightarrow Pt\downarrow + 2Zn^{2+} + 6Cl^-$$

6. *Sulfato de hidrazina:* redução rápida em solução amoniacal à platina metálica, parte da qual é depositada como um espelho sobre as paredes do tubo:

$$[PtCl_6]^{2-} + N_2H_4 + 4NH_3 \rightarrow Pt\downarrow + N_2\uparrow + 4NH_4^+ + 6Cl^-$$

7. *Solução de nitrato de prata:* precipitado amarelo de hexacloroplatinato (IV) de prata, $Ag_2[PtCl_6]$, escassamente solúvel em solução de amônia, mas solúvel em soluções de cianetos alcalinos e tiossulfatos alcalinos.

8. *Solução de iodeto de potássio:* intensa coloração vermelho-marrom ou vermelha, devida a íons $[PtI_6]^{2-}$. Com excesso do reagente, $K_2[PtI_6]$ pode ser precipitado como um sólido instável de cor marrom. Por aquecimento, pode ser precipitado o PtI_4 preto.

9. *Solução de cloreto de estanho (II):* coloração vermelha ou amarela, devida à platina coloidal, solúvel em acetato de etila ou em éter.

Para empregar a reação como um ensaio de toque na presença de outros metais nobres (ouro, paládio etc.), a platina é fixada como hexacloroplatinato (IV) de tálio (I), $Tl_2[PtCl_6]$, que é estável à solução de amônia; lavando o precipitado com solução de amônia, os complexos de tálio com ouro, paládio etc. passam para a solução.

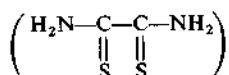
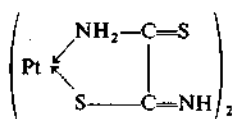
Coloque 1 gota de solução saturada de nitrato de tálio (I) sobre papel de reação à gota, adicione 1 gota da solução de teste e então outra gota da solução de nitrato de tálio (I). Lave o precipitado com solução de amônia e adicione 1 gota de solução de cloreto de estanho (II) fortemente acidificada. Uma mancha amarela ou laranja permanece.

Sensibilidade: 0,5 μg de Pt. *Concentração limite:* 1 em 80 000.

10. Reagente ácido rubeânico ou ditiooxamida:

$$\left(H_2N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH_2 \right)$$

um precipitado vermelho-purpurino do complexo

$$\left(Pt \begin{matrix} \swarrow NH_2{-}C{=}S \\ \quad\quad\;\; | \\ \nwarrow S{-}{-}C{=}NH \end{matrix} \right)_2$$

é formado. O paládio e uma grande proporção de ouro interferem.

Coloque 1 gota da solução de teste (acidificada com HCl) sobre uma placa de toque e adicione 1 gota do reagente. Um precipitado vermelho-purpurino é produzido.

Concentração limite: 1 em 10 000.

O reagente consiste em uma solução a 0,02% de ácido rubeânico em ácido acético glacial.

11. Ensaio por via seca: todos os compostos de platina, quando fundidos com carbonato de sódio sobre carvão vegetal, são reduzidos a metal esponjoso cinzento (distinção do ouro). O resíduo é insolúvel em ácidos minerais concentrados, mas dissolve-se em água-régia. A solução é evaporada quase à secura, dissolvida em água e as reações 1, 2, 5, 9 ou 10 são aplicadas.

Separação. A platina é precipitada no grupo II como PtS_2. Os metais do grupo II.B são extraídos com solução de sulfeto de amônio amarelo e reprecipitados com HCl. Os sulfetos de As, Sb, Sn, Pt, Au e Mo são dissolvidos em água-régia, o excesso do ácido é evaporado e uma solução de NH_4Cl é adicionada. Um precipitado amarelo de $(NH_4)_2[PtCl_6]$ indica a presença de Pt. O filtrado é tratado com solução de $FeSO_4$; o Au é precipitado e removido. O filtrado é novamente tratado com H_2S para reprecipitar As, Sb, Sn e Mo como sulfetos, que são separados por filtração. Tais sulfetos são separados de acordo com a Seção **VII.6**.

Veja também Tabela VII.2, na Seção **VII.14**.

VII.9 PALÁDIO, Pd (A_r = 106,4). O paládio é um metal cinza-claro que funde a 1 555°C. Sua característica física mais interessante é que ele é capaz de dissolver (absorver) hidrogênio gasoso em grandes quantidades.

De modo diferente da platina, o paládio é lentamente dissolvido por ácido nítrico concentrado e por ácido sulfúrico concentrado a quente, formando uma solução marrom de íons paládio (II). O paládio também pode ser dissolvido primeiro por fusão do metal com pirossulfato de potássio e depois por lixiviação da fusão solidificada com água. O metal dissolve-se facilmente em água-régia, quando tanto o íon Pd^{2+} como o Pd^{4+} são

formados (mais precisamente, $[PdCl_4]^{2-}$ e $[PdCl_6]^{2-}$). Se tal solução é evaporada à secura, ela perde cloro, de modo que se tratando o resíduo com água, obtém-se uma solução de íons paládio (II) (mais precisamente, íon tetracloropaládio (II), $[PdCl_4]^{2-}$). Os íons paládio (II) são mais estáveis; os compostos de paládio (III) e (IV) podem ser facilmente transformados em paládio (II).

Reações dos íons paládio (II). Para o estudo destas reações, use uma solução de cloreto de paládio (II) a 1%.

1. Sulfeto de hidrogênio: precipitado preto de sulfeto de paládio (II), PdS, proveniente de soluções ácidas ou neutras. O precipitado é insolúvel em solução de sulfeto de amônio.

2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado gelatinoso, marrom avermelhado, de óxido hidratado, $PdO.nH_2O$ (este pode estar contaminado com um sal básico), solúvel em excesso do precipitante.

3. Solução de amônia: precipitado vermelho de $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$, solúvel em excesso do reagente, produzindo uma solução incolor de íons $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. Sendo esta acidificada com ácido clorídrico, obtém-se um precipitado amarelo, cristalino, de $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$.

4. Solução de iodeto de potássio: precipitado preto de iodeto de paládio (II), PdI_2, em solução neutra, solúvel em excesso do reagente, formando uma solução marrom de $[PdI_4]^{2-}$. Em solução ácida, o PdI preto é precipitado.

5. Solução de cianeto de mercúrio (II): precipitado branco de cianeto de paládio (II), $Pd(CN)_2$ (diferença da platina), escassamente solúvel em ácido clorídrico diluído, facilmente solúvel em solução de cianeto de potássio e solução de amônia.

6. Solução de α-nitroso-β-naftol: precipitado marrom, volumoso, de $Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$ (diferença da platina).

O reagente consiste em uma solução de α-nitroso-β-naftol a 1% em ácido acético a 50%.

7. Agentes redutores (Cd, Zn ou Fe em solução ácida, ácido fórmico, ácido sulfuroso etc.): precipitado preto, esponjoso, de paládio metálico, "preto de paládio". O cloreto de estanho (II) produz uma suspensão marrom contendo paládio metálico.

8. Reagente dimetilglioxima: precipitado amarelo, cristalino, de dimetilglioxima de paládio, $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$, insolúvel em ácido clorídrico 1M (diferença do níquel e outros metais do grupo da platina), mas solúvel em solução de amônia diluída e em solução de cianeto de potássio (níquel, Seção **III.27**, reação 8).

O reagente salicilaldoxima também precipita o paládio quantitativamente como $Pd(C_7H_6O_2N)_2$ (cobre, Seção **III.10**, reação 10; diferença da platina).

Coloque 1 gota da solução ligeiramente ácida numa lâmina de microscópio e adicione um pequeno cristal de dimetilglioxima. Depois de alguns minutos, um precipitado amarelo é formado. Este parece ser constituído

de agulhas longas e bem características, quando observado no microscópio (aumento de 75 vezes).

A platina não interfere, mas o ouro e o níquel dão uma reação semelhante.

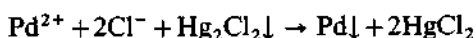
Concentração limite: 1 em 10 000.

Um ensaio de toque útil baseia-se no fato de que a suspensão vermelha de dimetilglioxima de níquel em água, quando tratada com solução neutra ou em ácido acético de um sal de paládio, produz dimetilglioxima de paládio amarelo, que é escassamente solúvel em ácidos diluídos. O ensaio pode ser melhor efetuado com papel de dimetilglioxima, que se prepara da seguinte maneira: mergulhe o papel de reação à gota em solução alcoólica de dimetilglioxima a 1%, seque, e mergulhe outra vez em solução 0,5M de cloreto de níquel, tornada um pouco amoniacal. O complexo de níquel precipita-se; lave completamente com água, mergulhe em álcool e seque.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou de ácido acético sobre o papel de dimetilglioxima de níquel e leve quase à secura, movimentando-o sobre uma chama. Mergulhe o papel em ácido clorídrico diluído até que a superfície ao redor da mancha se torne branca, e então lave o papel com água fria. Uma mancha vermelha a rosa permanece, dependendo da quantidade do paládio presente. O dimetilglioxima de paládio estável em meio ácido, no local da mancha, proteje o dimetilglioxima de níquel vermelho subjacente do ataque pelo ácido.

Sensibilidade: 0,05 μg de Pd. *Concentração limite:* 1 em 1 000 000.

9. Suspensão de cloreto de mercúrio (I) (calomelano): reduz os íons paládio (II) a metal:

$$Pd^{2+} + 2Cl^- + Hg_2Cl_2\downarrow \rightarrow Pd\downarrow + 2HgCl_2$$

Agite a solução de teste ligeiramente ácida com cloreto de mercúrio (I) a frio. O sólido adquire uma coloração cinzenta.

Concentração limite: 1 em 100 000.

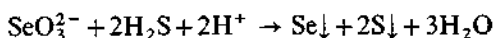
Separação. O paládio é precipitado no grupo II como PdS; é insolúvel em solução de polissulfeto de amônio e, portanto, acompanha os elementos do grupo II.A. É identificado em solução ácida como complexo de dimetilglioxima.

VII.10 SELÊNIO, Se (A_r = 78,96) — SELENITOS, SeO_3^{2-}. O selênio assemelha-se ao enxofre em muitas de suas propriedades. Ele se dissolve facilmente em ácido nítrico concentrado ou em água-régia para formar ácido selenioso, H_2SeO_3. Em trabalhos analíticos, selenitos (SeO_3^{2-}) e selenatos (SeO_4^{2-}) são encontrados, sendo os selenitos mais estáveis. Nesta seção, vamos estudar os selenitos; as reações dos selenatos juntamente com os ensaios por via seca para selênio serão descritos na Seção **VII.11.**

Reações dos selenitos. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de ácido selenioso, H_2SeO_3 (ou SeO_2), ou selenito de sódio, Na_2SeO_3.

1. Sulfeto de hidrogênio: precipitado amarelo quando frio, consistindo em uma mistura de selênio e enxofre, tornando-se vermelho por aquecimento.

O precipitado é facilmente solúvel em solução de polissulfeto de amônio amarelo:

$$SeO_3^{2-} + 2H_2S + 2H^+ \rightarrow Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O$$

2. *Agentes redutores (dióxido de enxofre, solução de cloreto de estanho (II), sulfato de ferro (II), cloridrato de hidroxilamina, cloridrato de hidrazina ou ácido iodídrico (KI + HCl), zinco ou ferro):* precipitado vermelho de selênio em solução de ácido clorídrico. Com freqüência, o precipitado torna-se preto acinzentado por aquecimento. Quando as soluções em ácido clorídrico concentrado são fervidas ou evaporadas, ocorrem sérias perdas de selênio como $SeCl_4$.

3. *Solução de sulfato de cobre:* precipitado cristalino, verde azulado, de selenito de cobre, $CuSeO_3$, em solução neutra (diferença do selenato). O precipitado é solúvel em ácido acético diluído.

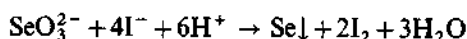
4. *Solução de cloreto de bário:* precipitado branco de selenito de bário, $BaSeO_3$, em solução neutra, solúvel em ácidos minerais diluídos.

5. *Ensaio de tiouréia, $CS(NH_2)_2$:* a tiouréia sólida ou dissolvida precipita selênio como um pó vermelho em soluções diluídas a frio de selenitos. O telúrio e bismuto dão precipitados amarelos, enquanto grandes quantidades de nitrito e de cobre interferem.

Coloque um pouco de tiouréia pulverizada sobre um papel de filtro quantitativo e umedeça-o com 1 gota da solução de teste. Separa-se o selênio, de cor vermelho-laranja.

Sensibilidade: 2 μg de Se.

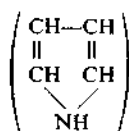
6. *Iodetos:* os selenitos são reduzidos por iodeto de potássio e ácido clorídrico:

$$SeO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ \rightarrow Se\downarrow + 2I_2 + 3H_2O$$

O iodo é removido pela adição de um tiossulfato e o selênio permanece como um pó marrom avermelhado. Os teluritos reagem sob essas condições, formando o aníon complexo $[TeI_6]^{2-}$, que também tem uma coloração marrom avermelhada; ele é, contudo, decomposto e descorado por um tiossulfato, permitindo assim a detecção de selênio na presença de um excesso não muito grande de telúrio.

Coloque 1 gota de ácido iodídrico concentrado (ou 1 gota de solução de iodeto de potássio e 1 de ácido clorídrico concentrado) sobre papel de reação à gota e introduza 1 gota da solução de teste ácida no meio da gota original. Uma mancha preto-marrom aparece. Adicione 1 gota de solução de tiossulfato de sódio a 5% à mancha; uma nódoa marrom avermelhada de selênio elementar permanece.

Sensibilidade: 1 μg de Se (em 0,025 ml). *Concentração limite:* 1 em 25 000.

7. *Reagente pirrol:*

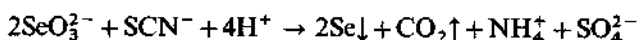
```
 / CH—CH \
|  ||   || |
|  CH   CH |
|    \ /   |
 \   NH   /
```

O ácido selenioso oxida o pirrol a uma substância azul de composição desconhecida ("azul-de-pirrol"). Os sais de ferro aceleram a reação, quando ela é desenvolvida em solução de ácido fosfórico. Os ácidos selênico, teluroso e telúrico não reagem sob as condições dadas abaixo: o ensaio fornece, portanto, um método de distinção entre selenitos e selenatos.

Coloque 1 gota de solução 0,5M de cloreto de ferro (III) e 7 gotas de ácido fosfórico xaroposo (peso específico = 1,75) sobre uma placa de toque contendo 1 gota da solução de teste e agite bem. Adicione 1 gota do reagente pirrol e agite outra vez. Uma coloração azul esverdeada é obtida.

Sensibilidade: 0,5 μg de Se. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

O reagente consiste em solução de pirrol a 1% em etanol livre de aldeído.

8. Tiocianato de amônio e ácido clorídrico: os selenitos são reduzidos em solução ácida a selênio elementar:

$$2SeO_3^{2-} + SCN^- + 4H^+ \rightarrow 2Se\downarrow + CO_2\uparrow + NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Misture 0,5 ml da solução de teste com 2 ml de solução de tiocianato de potássio a 10% e 5 ml de ácido clorídrico 6M e ferva por 30 segundos. Uma coloração vermelha, devida ao selênio, é produzida.

Este ensaio sensível pode ser adaptado à escala semimicro: a concentração limite é 1 parte em 100 000. Causam interferência: arsênio (III), antimônio (III), ferro (II) e molibdatos.

VII.11 SELÊNIO, Se (A_r = 78,96) — SELENATOS, SeO_4^{2-}. As mais importantes propriedades do selênio foram descritas na Seção **VII.10.**

Reações dos selenatos. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de selenato de potássio, K_2SeO_4, ou selenato de sódio, $Na_2SeO_4 . 10H_2O$.

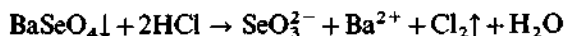
1. Sulfeto de hidrogênio: não ocorre nenhuma precipitação. Se a solução é fervida com ácido clorídrico concentrado, o ácido selênico é reduzido a ácido selenioso; o sulfeto de hidrogênio precipita uma mistura de selênio e enxofre:

$$SeO_4^{2-} + 2HCl \rightarrow SeO_3^{3-} + Cl_2\uparrow + H_2O$$

2. Dióxido de enxofre: não ocorre nenhuma redução.

3. Solução de sulfato de cobre: nenhum precipitado (diferença do selenito).

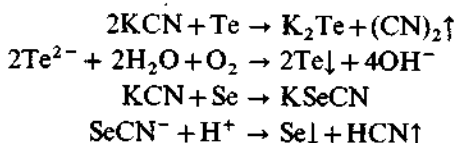
4. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de selenato de bário, $BaSeO_4$, insolúvel em ácidos minerais diluídos. O precipitado dissolve-se quando fervido com ácido clorídrico concentrado, desprendendo cloro (separação e distinção do sulfato):

$$BaSeO_4\downarrow + 2HCl \rightarrow SeO_3^{2-} + Ba^{2+} + Cl_2\uparrow + H_2O$$

5. Ensaios por via seca: a) Compostos de selênio misturados com carbonato de sódio e aquecidos sobre carvão vegetal: odor de rabanete podre. Um odor repulsivo, devido ao seleneto de hidrogênio, H_2Se, é obtido umedecendo o resíduo com algumas gotas de ácido clorídrico diluído. Uma nódoa preta (devida ao Ag_2Se) é produzida, quando se coloca o resíduo umedecido em contato com uma moeda de prata.

b) O selênio elementar dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado: solução verde devida à presença do composto $SSeO_3$. Por diluição com água, o selênio de cor vermelha é precipitado.

Separação. Veja teluratos (Seção **VII.13**) e Seção **VII.14.**

VII.12 TELÚRIO, Te (A_r = 127,60) — TELURITOS, TeO_3^{2-}. O telúrio não é tão amplamente distribuído na natureza como o selênio; ambos os elementos pertencem ao grupo VI da tabela periódica. Quando fundidos com cianeto de potássio, converte-se em telureto de potássio, K_2Te, que se dissolve em água para produzir uma solução vermelha. Passando ar na solução, o telúrio é precipitado como um pó preto (método de separação e diferença do selênio). Sob condições semelhantes, o selênio produz o selenocianeto de potássio estável, KSeCN; o selênio pode ser precipitado por adição de ácido clorídrico diluído à sua solução aquosa:

$$2KCN + Te \rightarrow K_2Te + (CN)_2\uparrow$$
$$2Te^{2-} + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Te\downarrow + 4OH^-$$
$$KCN + Se \rightarrow KSeCN$$
$$SeCN^- + H^+ \rightarrow Se\downarrow + HCN\uparrow$$

O telúrio é convertido em dióxido, TeO_2, por ácido nítrico. Do mesmo modo que o enxofre e o selênio, ele forma 2 aníons, o telurito, TeO_3^{2-}, e o telurato, TeO_4^{4-}.

Reações dos teluritos. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de telurito de potássio, K_2TeO_3, ou telurito de sódio, Na_2TeO_3.

1. Sulfeto de hidrogênio: precipitado marrom de dissulfeto, TeS_2, proveniente de soluções ácidas. O sulfeto decompõe-se facilmente em telúrio e enxofre e é prontamente solúvel em solução de sulfeto de amônio, mas insolúvel em ácido clorídrico concentrado.

2. Dióxido de enxofre: precipitação completa de telúrio, proveniente de soluções diluídas (1-5M) de ácido clorídrico, como um pó preto. Na presença de ácido clorídrico concentrado, não se forma nenhum precipitado (método de separação e diferença do selênio).

3. Solução de sulfato de ferro (II): não há precipitação de telúrio (diferença do selênio). Um resultado semelhante é obtido com ácido iodídrico (KI + HCl).

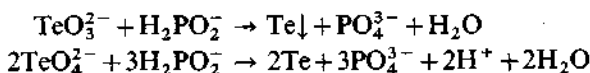
4. Cloreto de estanho (II) ou solução de hidrazina em ácido clorídrico ou zinco: o telúrio é precipitado; cor preta.

5. Ácido clorídrico diluído: precipitado branco de ácido teluroso, H_2TeO_3 (diferença do selenito), solúvel em excesso do precipitante.

6. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de telurito de bário, $BaTeO_3$, solúvel em ácido clorídrico diluído, mas insolúvel em ácido acético a 30%.

7. Solução de iodeto de potássio: precipitado preto de TeI_4 em solução fracamente ácida, dissolvendo-se em excesso do reagente para formar o íon hexaiodotelurato (IV), de cor vermelha (diferença do selenito).

8. Ensaio do ácido hipofosforoso: tanto os teluritos como os teluratos são reduzidos a telúrio por evaporação com ácido hipofosforoso:

$$TeO_3^{2-} + H_2PO_2^- \rightarrow Te\downarrow + PO_4^{3-} + H_2O$$
$$2TeO_4^{2-} + 3H_2PO_2^- \rightarrow 2Te + 3PO_4^{3-} + 2H^+ + 2H_2O$$

Os selenitos são reduzidos da mesma forma a selênio. Se, contudo, a solução do selenito em ácido sulfúrico concentrado for tratada com sulfito de sódio, o selênio separa-se, mas o telurito não é afetado. Este último pode ser detectado na solução após a eliminação do dióxido de enxofre. Os sais de prata, cobre, ouro e platina devem estar ausentes, pois eles são reduzidos a metal pelo reagente.

Misture 1 gota da solução de teste em ácido mineral e 1 gota de ácido hipofosforoso a 50% num microcadinho de porcelana e evapore quase à secura. Grãos pretos (ou uma mancha cinza) de telúrio são obtidos.

Sensibilidade: 0,1 μg de ácido teluroso. *Concentração limite:* 1 em 500 000.

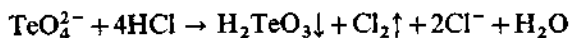
0,5 μg de ácido telúrico. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

VII.13 TELÚRIO, Te (A_r = 127,60) — TELURATOS, TeO_4^{2-}. As características mais importantes do telúrio foram descritas na Seção **VII.12**.

Reações dos teluratos. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de telurato de sódio, Na_2TeO_4.

1. Sulfeto de hidrogênio: não precipita em solução de ácido clorídrico a frio. Em solução ácida quente, o telurato é primeiro reduzido a telurito, e a precipitação do telúrio então ocorre (Seção **VII.12**). Outros agentes redutores dão resultados semelhantes.

2. Ácido clorídrico: nenhum precipitado a frio. Por ebulição da solução, desprende-se cloro; por diluição, precipita-se o ácido teluroso, H_2TeO_3 (distinção do selênio):

$$TeO_4^{2-} + 4HCl \rightarrow H_2TeO_3\downarrow + Cl_2\uparrow + 2Cl^- + H_2O$$

3. Solução de cloreto de bário: precipitado branco de telurato de bário, $BaTeO_4$, proveniente de soluções neutras; o precipitado é facilmente solúvel em ácido clorídrico diluído e ácido acético diluído (distinção do selenato).

4. Solução de iodeto de potássio: coloração amarela a vermelha, devida aos íons hexaclorotelurato (VI), $[TeI_6]^{2-}$, provenientes de soluções ácidas diluídas (diferença dos teluritos).

5. Agentes redutores: não se produz nenhum precipitado em soluções frias com sulfeto de hidrogênio ou dióxido de enxofre; com soluções quentes, ou com soluções que tenham sido fervidas com ácido clorídrico, formam-se precipitados de TeS marrom (ou Te + S) e de Te preto, respectivamente. O cloreto de estanho (II), hidrazina ou zinco em solução ácida dão o telúrio preto, por aquecimento.

6. *Ensaios por via seca*: a) Fusão de qualquer composto de telúrio com carbonato de sódio sobre carvão vegetal: formação de telureto de sódio, Na_2Te, que produz uma mancha preta (devida a Ag_2Te) em contato com uma moeda de prata úmida.

b) O telúrio elementar dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado: solução vermelha devido à presença de $TeSO_3$. Por diluição com água, o telúrio de cor cinzenta é precipitado.

Separação. O selênio e telúrio são precipitados no grupo II como a mistura amarela de Se – S e a mistura marrom de Te – S, respectivamente. Ambos se dissolvem em solução de sulfeto de amônio e são precipitados com As_2S_3 por adição de HCl concentrado. Eles podem ser identificados pelos ensaios de H_2SO_3.

VII.14 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO II NA PRESENÇA DE MOLIBDÊNIO, OURO, PLATINA, PALÁDIO, SELÊNIO E TELÚRIO. A primeira etapa neste processo é separar os catíons nos grupos II.A e II.B.

O sulfeto de hidrogênio em solução ácida precipita Mo,[1] Au, Pt, Pd, Se e Te em adição aos elementos "comuns" do grupo II. A extração do precipitado do grupo com solução de polissulfeto de amônio traz a maior parte dos elementos "mais raros" (excluindo PdS) para o grupo II.B (grupo do arsênio), mas não completamente, pois consideráveis quantidades de Mo, Au e Pt, bem como todo o Pd, permanecem no precipitado do grupo II.A (grupo do cobre). Os 3 últimos elementos e também o Pd são, portanto, testados no grupo II.A.

Para a separação dos catíons nos grupos II.A e II.B, as instruções da Tabela VII.2 devem ser seguidas.

Tabela VII.2 Separação dos catíons do grupo II em grupos II.A e II.B na presença de Mo, Au, Pt, Pd, Se e Te. Transfira o precipitado do grupo II (que tenha sido bem lavado com solução 1M de NH_4Cl que, por sua vez, tenha sido saturada com H_2S) para uma cápsula de porcelana, adicione 5-10 ml de solução de polissulfeto de amônio e aqueça a 50-60°C durante 3-4 minutos com agitação constante. Filtre. Lave o precipitado com solução de polissulfeto de amônio diluída (1:100).

Resíduo	Filtrado
Pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS e PdS juntamente com Au, Pt, Mo (traços) e Sn (traços) como sulfetos. Grupo II.A presente.	Pode conter soluções de tiossais de As, Sb e Sn, junto com Mo, Au, Pt, Se e Te. Acidifique adicionando HCl concentrado gota a gota (teste com tornassol) e aqueça suavemente. Um precipitado colorido indica a presença do grupo II.B.

Para explicações adicionais, consulte as notas da Tabela V.14 na Seção **V.10**. Para separação e identificação dos catíons do grupo II.A, siga a Tabela VII.3.

1. Para a precipitação quase completa de Mo no grupo II, é recomendável que a solução seja primeiro saturada a frio com sulfeto de hidrogênio e então transferida para um frasco de pressão e aquecida em banho-maria.

Tabela VII.3 Separação e identificação dos catíons do grupo II.A na presença de Pt, Au e Pd. O precipitado pode conter HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS e PdS, juntamente com Au e Pt e também sulfeto de Mo (traços). Transfira para um béquer ou cápsula de porcelana, adicione 5-10 ml de HNO_3 diluído, ferva por 2-5 minutos e filtre.

<table>
<tr><th colspan="3">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="3">Pode conter HgS, Pt e Au.
Ferva com HCl concentrado e um pouco de água de bromo, separando por filtração, se necessário, dos traços de SnO_2 e $PbSO_4$ que podem separar-se aqui. Adicione soluções de KCl e HCl e concentre a solução. Filtre.</td><td rowspan="5">Pode conter íons Pb, Bi, Cu, Cd e Pd.
Examine para Pb, Bi, Cu e Cd pela Tabela VII.6 na Seção VII.23. Após a separação do Cu e Cd, acidifique a solução com HCl diluído, introduza uns poucos grãos de zinco e, após vários minutos, separe por filtração qualquer sólido e lave com água. Dissolva o precipitado em 2 ml de água-régia, evapore à secura, dissolva o resíduo em HCl 2M e adicione o reagente dimetilglioxima.
Precipitado amarelo.
Pd presente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Amarelo e cristalino $K_2[PtCl_6]$.
Pt presente.</td><td colspan="2">Pode conter $[AuCl_4]$ e $HgCl_2$.
Ferva para remover o excesso de ácido, alcalinize com solução de NaOH e ferva com excesso de ácido oxálico. Filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Preto acastanhado ou purpurino.
Au presente.</td><td>Pode conter $HgCl_2$. Adicione algumas gotas de solução de $SnCl_2$. Precipitado branco ou cinza.*
Hg presente.</td></tr>
</table>

* Alternativamente, pode ser aplicado o ensaio do sulfato de diencuprato (II), Seção **III.8**, reação 8, para soluções neutras ou levemente amoniacais.

A separação e identificação dos catíons do grupo II.B podem ser feitas de acordo com as instruções dadas na Tabela VII.4.

Tabela VII.4 Separação e identificação dos catíons do grupo II.B na presença de Pt, Au, Se, Te e Mo. Transfira o precipitado para um pequeno frasco cônico, adicione 5 ml de HCl concentrado e ferva suavemente por 5 minutos (com funil na boca do frasco). Dilua com 2-3 ml de água. Filtre.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter As, Au, Pt, Mo, Se e Te como sulfetos. Dissolva em HCl concentrado + um pouco de $KClO_3$ sólido; concentre a solução ao ponto de cristalização (use um banho-maria para reduzir a perda de Se ao mínimo). Filtre.</td><td rowspan="3">Pode conter Sb e Sn como cloretos ou cloroácidos complexos. Analise pela Tabela V.18, Seção V.12.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Amarelo, $K_2[PtCl_6]$.
Pt presente.
Confirme</td><td>Pode conter As, Au, Mo, Se e Te como cloretos ou ácidos. Alcalinize com solução de amônia, adicione reagente $Mg(NO_3)_2$ ou mistura magnesiana, deixe repousar por 5 minutos com agitação freqüente. Filtre.</td></tr>
</table>

Tabela VII.4 Separação e identificação dos cations do grupo II.B na presença de Pt, Au, Se, Te e Mo (continuação)

<table>
<tr><td rowspan="8">dissolvendo um pouco de água quente e adicionando solução de KI. Coloração vermelha ou vermelha acastanhada. Alternativamente, efetue o ensaio do ácido rubeânico (Seção VII.8, reação 10).</td><td>Resíduo</td><td colspan="4">Filtrado</td></tr>
<tr><td rowspan="7">$Mg(NH_4)-AsO_4.6H_2O$ branco, cristalino. As presente.</td><td colspan="4">Pode conter Au, Mo, Se e Te como cloretos ou ácidos. Concentre para remover a amônia, ferva com alguns ml de solução saturada de ácido oxálico, dilua, ferva e filtre. Extraia o precipitado com HCl para remover o ácido teluroso coprecipitado.</td></tr>
<tr><td>Resíduo</td><td colspan="3">Filtrado</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Preto acastanhado ou preto purpurino. Au presente.</td><td colspan="3">Concentre com HCl concentrado em banho-maria e após remover o KCl precipitado, trate com um leve excesso de Na_2SO_3 sólido. Filtre.</td></tr>
<tr><td>Resíduo</td><td colspan="2">Filtrado</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Vermelho. Se presente.</td><td colspan="2">Dilua com um volume igual de água e adicione sucessivamente um pouco de solução de KI e excesso de Na_2SO_3 sólido, sendo que os íons $[TeI_6]^{2-}$ são reduzidos a Te. Filtre.</td></tr>
<tr><td>Resíduo</td><td>Filtrado</td></tr>
<tr><td>Preto. Te presente.</td><td>Ferva com HCl para remover o SO_2 dissolvido e trate sucessivamente com solução de KSCN a 10% e um pouco de solução de $SnCl_2$. Coloração vermelha, solúvel em éter. Mo presente. Confirme pelo ensaio de xantato de potássio ou pelo ensaio de α-benzoinoxima (Seção VII.6).</td></tr>
</table>

Se sabemos que Pt, Au, Se e Te estão ausentes, o procedimento pode ser simplificado. Este procedimento é dado na Tabela VII.5.

Se o método alternativo do hidróxido de potássio é empregado para a separação dos grupos II.A e II.B, o extrato de KOH pode conter As, Sb, Sn, Se, Te e parte do Mo; o resíduo pode conter, em adição ao HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS e PdS, o ouro e a platina parcialmente como sulfetos e em parte

Tabela VII.5 Separação e identificação dos catíons do grupo II.B na presença de Mo. Ferva o precipitado do grupo com 5 ml de HCl concentrado por 5 minutos, dilua com 2-3 ml de água, passe H_2S por 1 minuto (para reprecipitar pequenas quantidades de As que podem ter-se dissolvido) e filtre.

<table>
<tr><th colspan="2">Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td colspan="2">Pode conter As_2S_3 (ou As_2S_5) e MoS_3. Lave com HCl diluído e em seguida com água; rejeite as águas de lavagem. Aqueça o precipitado com 3-4 ml de solução 2M de NH_3 por 3 minutos e filtre.</td><td rowspan="3">Pode conter Sb e Sn como cloretos ou cloro-ácidos complexos. Analise pela Tabela V.18, na Seção V.12.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Pode conter MoS_3 não dissolvido. Dissolva em HCl concentrado e água de Br_2 e ferva para expelir o Br_2. Faça o ensaio para Mo pela reação de $NH_4SCN-SnCl_2$.</td><td>Pode conter As e Mo.
Identifique As como na Tabela V.18, na Seção V.12 ou pelo ensaio de Gutzeit (Seção III.14).
Identifique Mo desta maneira: acidifique uma porção do filtrado com HCl diluído e adicione um pouco de xantato de potássio sólido.
Uma coloração vermelho-púrpura confirma a presença de Mo.</td></tr>
</table>

como metais livres. O Mo é facilmente identificado pelo ensaio de xantato de potássio ou α-benzoinoxima. O Au e a Pt acompanharão o HgS após a extração com ácido nítrico diluído: diluindo em água-régia, a Pt pode ser identificada como o complexo dimetilglioxima na presença de ácido clorídrico 1M, após a remoção de Pb, Bi, Cu e Cd.

VII.15 VANÁDIO, V (A_r = 50,94) — VANADATO. O vanádio é um metal duro e cinzento. Funde a 1 900°C. O vanádio não pode ser dissolvido nos ácidos clorídrico, nítrico ou sulfúrico ou em álcalis. Dissolve-se facilmente em água-régia ou numa mistura de ácido nítrico concentrado e fluoreto de hidrogênio. Em seus compostos, o vanádio pode ter os números de oxidação +2, +3, +4, +5 e +7, sendo que +5 é o mais comum e +4 ocorre com muita freqüência. Os vanadatos contêm vanádio pentavalente, que são análogos aos fosfatos. O ácido vanádico, como o ácido fosfórico, existe nas formas de meta, piro e orto compostos (HVO_3, $H_4V_2O_7$ e H_3VO_4, respectivamente). Diferentemente dos sais de ácido fosfórico, os metavanadatos são os mais estáveis e os ortovanadatos são os menos estáveis. Uma solução de um ortovanadato converte-se, por ebulição, em metavanadato, formando o pirossal como intermediário. Em soluções fortemente ácidas, os catíons dioxivanádio (V), VO_2^+, estão presentes. Em estado tetravalente, o vanádio está comumente presente como íon vanadila, VO^{2+}.

Reações dos metavanadatos, VO_3^-. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de metavanadato de amônio, NH_4VO_3, ou metavanadato de sódio, $NaVO_3$. A adição de ácido sulfúrico mantém essas soluções estáveis.

1. Sulfeto de hidrogênio: não se produz nenhum precipitado em solução ácida, mas uma solução azul (devida à produção de íons tetravalentes de vanádio) é formada e o enxofre separa-se. Outros agentes redutores, tais como dióxido de enxofre, ácido oxálico, sulfato de ferro (II), hidrazina, ácido fórmico e etanol, também produzem os íons azuis de vanádio (IV), (VO^{2+}) (cf. molibdatos, Seção **VII.6**). A reação ocorre lentamente a frio, mas é mais rápida por aquecimento.

2. Zinco, cádmio ou alumínio em solução ácida: estes levam ainda mais além a redução. A solução torna-se primeiro azul (íons VO^{2+}), depois verde (íons V^{3+}) e finalmente violeta (íons V^{2+}).

3. Solução de sulfeto de amônio: a solução é colorida de vermelho-clarete, devido à formação de tiovanadatos (provavelmente, VS_4^{3-}). Por acidificação da solução, o sulfeto de vanádio, V_2S_5, de cor marrom, é incompletamente precipitado, e comumente o filtrado é azul. O precipitado é solúvel em soluções de álcalis, carbonatos alcalinos e sulfetos.

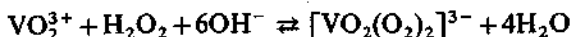
4. Peróxido de hidrogênio: produz-se uma coloração vermelha quando algumas gotas de solução de peróxido de hidrogênio são adicionadas, gota a gota, a uma solução ácida de um vanadato (15-20% de ácido sulfúrico). O excesso de peróxido de hidrogênio deve ser evitado. A cor não é removida por agitação da solução com éter e nem é afetada por fosfatos ou fluoretos (distinção do titânio).

Adicionando mais peróxido de hidrogênio ou tornando a solução alcalina ou ambos, a cor muda para amarelo.

A cor vermelha é devida à formação do catíon peroxovanádio (V), VO_2^{3+}:

$$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O$$

A cor amarela, por outro lado, origina-se dos íons diperoxoortovanadato (V), $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$, que são formados a partir dos íons peroxovanádio (V), se mais peróxido de hidrogênio for adicionado e a solução é feita alcalina:

$$VO_2^{3+} + H_2O_2 + 6OH^- \rightleftarrows [VO_2(O_2)_2]^{3-} + 4H_2O$$

Essa reação é reversível; por acidificação, a solução torna-se outra vez vermelha.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota de ácido sulfúrico a 15-20% e 1 gota da solução de teste numa placa de toque ou num microcadinho de porcelana. Depois de alguns minutos, adicione 1 gota de solução de peróxido de hidrogênio a 3% e então 1 outra gota, se necessário. Uma coloração rosa a vermelha aparece.

Sensibilidade: 2,5 µg de V. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

Os íons molibdatos, cromatos, iodetos, brometos e cério (IV) e também grandes quantidades de sais metálicos coloridos reduzem a sensibilidade da reação.

5. Cloreto de amônio: a adição de cloreto de amônio sólido a uma solução de um vanadato alcalino resulta na separação do vanadato de amônio, cristalino e incolor, NH_4VO_3, escassamente solúvel em solução concentrada de cloreto de amônio.

6. *Solução de acetato de chumbo*: precipitado amarelo de vanadato de chumbo, que se torna branco ou amarelo-pálido em repouso; o precipitado é insolúvel em ácido acético diluído, mas solúvel em ácido nítrico diluído.

7. *Solução de cloreto de bário*: precipitado amarelo de vanadato de bário (distinção do arseniato e fosfato), solúvel em ácido clorídrico diluído.

8. *Solução de sulfato de cobre*: precipitado verde com metavanadatos. Os pirovanadatos dão um precipitado amarelo.

9. *Solução de nitrato de mercúrio (I)*: precipitado branco de vanadato de mercúrio (I), em solução neutra.

10. *Solução de molibdato de amônio*: não se produz nenhum precipitado na presença de nitrato de amônio e ácido nítrico, sendo formado um molibdovanadato solúvel (compare com fosfato). Se o vanadato for misturado com fosfato, muito do vanádio é coprecipitado com o fosfomolibdato de amônio.

11. *Ensaio catalítico de clorato de potássio*—p-*fenetidina:* o vanádio catalisa a reação entre a *p*-fenetidina ($H_2N.C_6H_4.OC_2H_5$) e o clorato de potássio; o hidrogenotartarato de potássio tem um efeito ativador sobre a reação.

Trate 0,5 ml da solução de teste em um tubo de ensaio semimicro com 0,05 g de hidrogenotartarato de potássio, 1 ml do reagente *p*-fenetidina, 1 ml de solução saturada de clorato de potássio e dilua para 50 ml com água destilada. Mergulhe o tubo de ensaio em um banho-maria: uma coloração violeta aparece dentro de poucos minutos.

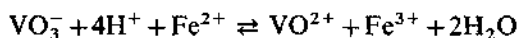
O chumbo interfere, mas torna-se inócuo com 100 mg de Na_2SO_4; o ferro (III) também interfere e torna-se inócuo pela adição de 50 mg de $NaNO_2$. Um resultado semelhante é obtido, substituindo-se $KClO_3$ por solução saturada de $KBrO_3$, mas o iodeto bem como o chumbo e o ferro (III) interferem.

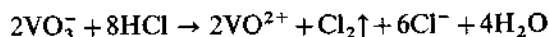
Sensibilidade: 0,001 µg de V.

O reagente *p*-fenetidina consiste numa solução a 0,1% de *p*-fenetidina em ácido clorídrico 2M.

12. *Ensaio de tanino*: quando uma solução neutra ou de ácido acético de um vanadato é tratada com um excesso de ácido tânico a 5%, uma profunda coloração azul (ou azul-preto) é obtida. Se acetato de amônio está presente, um precipitado azul-escuro (ou azul-preto) se separa. O precipitado (ou a coloração) é destruído por ácidos minerais.

13. *Ensaio de cloreto de ferro (III)—dimetilglioxima:* a reação desenvolve-se

$$VO_3^- + 4H^+ + Fe^{2+} \rightleftharpoons VO^{2+} + Fe^{3+} + 2H_2O$$

da esquerda para a direita em solução ácida, e na direção inversa em solução alcalina. O ensaio para vanadatos utiliza a coloração vermelha profunda com a dimetilglioxima dada por sais de ferro (II) (Seção **III.21**, reação 10) e o fato de que os vanadatos são facilmente reduzidos ao estado tetravalente por aquecimento com ácido clorídrico concentrado:

$$2VO_3^- + 8HCl \rightarrow 2VO^{2+} + Cl_2\uparrow + 6Cl^- + 4H_2O$$

Todos os agentes oxidantes interferem e devem ser removidos.

Evapore 1 gota da solução de teste e 2 gotas de ácido clorídrico concentrado num microcadinho quase à secura. Quando esfriar, adicione 1 gota de

solução 0,5M de cloreto de ferro (III), seguida de 3 gotas de solução alcoólica a 1% de dimetilglioxima e torne a mistura alcalina com solução de amônia. Mergulhe uma tira de papel de filtro quantitativo ou papel de reação à gota na solução. O hidróxido de ferro (III) precipitado permanece e a solução vermelha de ferro (III) — dimetilglioxima difunde-se pelos capilares do papel.

Sensibilidade: 1 μg de V. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

14. Ensaio por via seca: pérola de bórax: chama oxidante, incolor (amarela, na presença de grande quantidade de vanádio); chama redutora, verde.

Separação. Os vanadatos não são precipitados por H_2S em solução ácida; ocorre a redução ao estado tetravalente. Com solução de sulfeto de amônio, forma-se o tiossal solúvel, do qual o V_2S_5, marrom, é precipitado, derramando-se a solução em H_2SO_4 3M. O precipitado pode ser dissolvido em HCl concentrado e as reações **4** e 11 aplicadas.

Em geral, os íons vanadila VO^{2+}, presentes no filtrado do grupo II, serão em grande parte reoxidados a vanadatos pelo tratamento com ácido nítrico antes da precipitação do grupo III.A. Se a solução contém os catíons do grupo III.A e certos membros dos grupos posteriores, os vanadatos destes metais podem ser precipitados. Contudo, se nenhum outro membro do grupo III.A está presente, o vanádio pode ser incompletamente precipitado como vanadato de amônio. Portanto, é recomendado que, quando se suspeita da presença de vanádio (solução azul-pálida, deixada após a passagem de sulfeto de hidrogênio no grupo II), o filtrado do grupo II seja testado para ferro com solução de hexacianoferrato (II) de potássio. Se o ferro está ausente, a solução de cloreto de ferro (III) deve ser adicionada antes da precipitação do grupo III.A.

Veja também Tabela VII.6, na Seção **VII.23**.

VII.16 BERÍLIO, Be (A_r = 9,01). O berílio é um metal branco acinzentado, quebradiço, leve, mas muito duro. Dissolve-se facilmente em ácidos diluídos. Em seus compostos, o berílio é divalente; por outro lado, ele se assemelha muito ao alumínio nas propriedades químicas; também exibe semelhança com os metais alcalino-terrosos. Os sais reagem de forma ácida em solução aquosa e possuem um gosto adocicado (justificando sua denominação antiga de glucínio). Os compostos de berílio são altamente venenosos.

Reações dos íons berílio, Be^{2+}. Para o estudo destas reações, use uma solução 0,1M de sulfato de berílio, $BeSO_4 . 4H_2O$.

1. Solução de amônia ou sulfeto de amônio: precipitado branco de hidróxido de berílio, $Be(OH)_2$, semelhante em aparência ao hidróxido de alumínio, insolúvel em excesso do reagente, mas facilmente solúvel em ácido clorídrico diluído, formando uma solução incolor. A precipitação é evitada por tartaratos e citratos.

2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco, gelatinoso, de hidróxido de berílio, facilmente solúvel em excesso do precipitante, formando o íon tetrahidroxiberilato, $[Be(OH)_4]^{2-}$; por ebulição desta última solução (melhor quando muito diluída), o hidróxido de berílio é reprecipitado (distinção do alumínio). O precipitado é também solúvel em solução de hidrogenocarbonato de sódio a 10% (distinção do alumínio):

$$Be(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons [Be(OH)_4]^{2-}$$

Por outro lado, o precipitado é insolúvel em solução aquosa de etilamina, enquanto o hidróxido de alumínio dissolve-se em um moderado excesso do reagente. A precipitação é evitada por tartaratos e citratos.

3. *Solução de carbonato de amônio:* precipitado branco de carbonato básico de berílio, solúvel em excesso do reagente (diferença do alumínio). Por ebulição da solução, o carbonato básico, de cor branca, é reprecipitado.

4. *Solução de ácido oxálico ou oxalato de amônio:* nenhum precipitado (diferença do tório, zircônio e cério).

5. *Solução de tiossulfato de sódio:* nenhum precipitado (diferença do alumínio).

6. *Ensaio de acetato básico — clorofórmio:* dissolvendo-se hidróxido de berílio (reação 1) em ácido acético glacial e evaporando à secura com um pouco de água, o acetato básico de berílio, $BeO.3Be(CH_3COO)_2$, é produzido, sendo que este se dissolve facilmente por extração com clorofórmio. Isso forma a base de um método para separação de berílio do alumínio, uma vez que o acetato básico de alumínio é insolúvel em clorofórmio. Os hidróxidos misturados são tratados de acordo com a descrição acima.

7. *Reagente quinalizarina:*[1] coloração azul-centáurea com soluções levemente alcalinas de sais de berílio. O reagente isolado dá uma coloração violeta característica com álcalis diluídos, mas que é bastante distinta do azul do complexo de berílio; um ensaio em branco tornará a diferença bastante evidente.

Os sais de antimônio, zinco e alumínio não interferem; o alumínio, contudo, deverá ser mantido em solução por adição de suficiente quantidade de hidróxido de sódio; a influência dos sais de cobre, níquel e cobalto pode ser eliminada pela adição de cianeto de potássio; os sais de ferro são "mascarados" por adição de um tartarato, mas se os sais de alumínio também estiverem presentes, produz-se uma coloração vermelha. Os sais de magnésio dão uma coloração azul semelhante, mas o berílio pode ser detectado na presença desse elemento, partindo do fato de que, em solução amoniacal, a cor do magnésio é completamente destruída pela água de bromo.

Nas cavidades adjacentes de uma placa de toque, coloque 1 gota da solução de teste e 1 gota de água destilada, e 1 gota do reagente quinalizarina recém-preparada em cada uma das anteriores. Obtém-se um precipitado (ou coloração) azul, bem distinto do reagente de cor violeta.

Sensibilidade: 0,15 μg de Be. *Concentração limite:* 1 em 350 000.

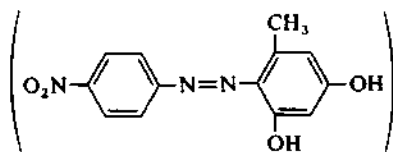
Se o magnésio estiver presente, trate 1 gota da solução numa placa de toque com 2 gotas do reagente e 1 ml de água de bromo saturada. A coloração azul original torna-se pálida, quando o bromo é adicionado, mas permanece sempre mais ou menos azul.

O reagente é preparado dissolvendo-se 0,05 g de quinalizarina em 100 ml de hidróxido de sódio 0,1M.

---

1. Veja alumínio, Seção **III.23**, reação 10.

8. Reagente p-*nitrobenzeno-azo-resorcinol:*

$$\left(O_2N-\langle\bigcirc\rangle-N=N-\langle\bigcirc\rangle(CH_3)(OH)-OH \right)$$

laca vermelho-laranja com sais de berílio em solução alcalina. Os sais de magnésio produzem um precipitado amarelo-castanho; os sais e hidróxidos das terras raras, alumínio e alcalino-terrosos não têm influência; o efeito interferente da prata, cobre, cádmio, níquel, cobalto e zinco é eliminado pela adição de solução de cianeto de potássio.

Coloque 1 gota do reagente num papel de reação à gota, e no centro da área amarela resultante introduza a ponta de um capilar contendo a solução de teste, de modo que esta última escorra lentamente sobre o papel. Trate a mancha com 1 gota adicional do reagente. A mancha é colorida de vermelho--laranja.

Sensibilidade: 0,2 μg de Be. *Concentração limite:* 1 em 200 000.

O reagente consiste numa solução a 0,025% de *p*-nitrobenzeno-azo--resorcinol em hidróxido de sódio 1M.

9. Ensaio de acetilacetona: a acetilacetona reage com sais de berílio para produzir o complexo $Be(C_5H_7O_2)_2$ que apresenta um aspecto altamente característico sob o microscópio:

$$2CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + Be^{2+} \rightarrow Be(C_5H_7O_2)_2 + 2H^+$$

Coloque 1 gota da solução de teste sobre uma lâmina de microscópio e adicione 1 gota de acetilacetona. Os cristais separam-se imediatamente: estes serão identificados por possuírem forma rômbica e hexagonal, quando observados sob o microscópio (use ampliação linear de 75).

Concentração limite: 1 em 10 000.

10. Ensaio por via seca: aquecendo os sais de berílio com algumas gotas de solução de nitrato de cobalto sobre carvão vegetal, obtém-se uma massa cinza (diferença do alumínio).

Separação. O berílio é precipitado no grupo III.A. Ele está, por fim, associado com o alumínio em solução, como tetrahidroxialuminato e tetrahidroxiberilato, respectivamente. Por diluição e ebulição, somente o $Be(OH)_2$ é precipitado. Alternativamente, pode ser efetuado o ensaio da quinalizarina para a solução, ou o ensaio de acetato básico—clorofórmio para a mistura de hidróxidos. O berílio também pode ser detectado na presença de alumínio pelo ensaio de acetilacetona; este é específico para Be.

O alumínio e o berílio são satisfatoriamente separados por meio do reagente 8-hidroxiquinoleína (oxina); o oxinato de alumínio precipita-se na presença de uma solução-tampão de acetato de amônio—ácido acético, enquanto o oxinato de berílio é solúvel em ácido acético. Não se deve empregar a solução alcoólica do reagente (magnésio, Seção **III.35**, reação 7), pois o complexo de alumínio é ligeiramente solúvel em álcool. A solução de tetra-

hidroxialuminato e tetrahidroxiberilato é acidificada com ácido clorídrico diluído e adiciona-se um ligeiro excesso da solução de oxina, seguido de 5 ml de solução saturada de acetato de amônio. O precipitado do complexo de alumínio, $Al(C_9H_6ON)_3$, é filtrado. O filtrado é aquecido quase à ebulição e adiciona-se um ligeiro excesso de solução de amônia. A produção de um precipitado (berílio), geralmente marrom ou amarelo por adsorção de oxina, indica a presença de berílio.

O reagente precipitante consiste numa solução de oxina a 2% em ácido acético 2M, ao qual se adiciona solução de amônia, até que se produza um precipitado permanente que se redissolve por aquecimento.

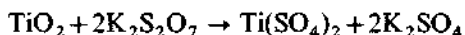
Outro método para a separação do berílio e do alumínio consiste na adição de um excesso de uma solução de fluoreto de sódio à solução. Forma-se o complexo hexafluoraluminato, $[AlF_6]^{3-}$, do qual o metal não se precipita como hidróxido na presença de solução de amônia. O berílio é, contudo, facilmente precipitado como hidróxido nestas condições.

Veja também nota 6 da Tabela VII.6, na Seção **VII.23**.

VII.17 TITÂNIO, Ti (A_r = 47,90) — TITÂNIO (IV). O titânio é um metal duro, acinzentado. Pode ser dissolvido a quente, em ácido sulfúrico concentrado e em fluoreto de hidrogênio. Como o estanho, é insolúvel em ácido nítrico concentrado, devido à formação do ácido titânico na superfície do metal, que protege o restante do metal do ácido.

O titânio forma os íons titânio (III) Ti^{3+}, violeta, e o titânio (IV) Ti^{4+}, incolor. Os íons titânio (III) são instáveis e facilmente oxidados a titânio (IV) em solução aquosa. Os íons titânio (IV) existem somente em soluções fortemente ácidas. Eles tendem à hidrólise, formando o íon titanila, TiO^{2+}, primeiro, se a acidez da solução for baixada; depois, o hidróxido de titânio (IV) é precipitado. Em trabalho analítico, os íons titânio (IV) são normalmente encontrados.

Reações dos íons titânio (IV). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,2M de sulfato de titânio (IV), que é preparada dissolvendo o reagente $[Ti(SO_4)_2]$ em ácido sulfúrico a 5% ou fundindo o dióxido de titânio, TiO_2, com 12-15 vezes o excesso de pirossulfato de potássio, num cadinho de porcelana ou platina:

$$TiO_2 + 2K_2S_2O_7 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2K_2SO_4$$

O material fundido, após pulverizado, é extraído com ácido sulfúrico a frio a 5% e filtrado, se necessário.

1. Soluções de hidróxido de sódio, amônia ou sulfeto de amônio: todos estes reagentes dão, a frio, um precipitado branco, gelatinoso, de ácido ortotitânico, H_4TiO_4, ou hidróxido de titânio (IV), $Ti(OH)_4$; este é quase insolúvel em excesso de reagente, mas solúvel em ácidos minerais. Se a precipitação ocorrer em solução a quente, diz-se que se forma o ácido metatitânico, H_2TiO_3 ou $TiO.(OH)_2$, escassamente solúvel em ácidos diluídos. Os tartaratos e citratos inibem a precipitação.

2. Água: por ebulição de uma solução de um sal titânico com excesso de água, obtém-se um precipitado branco de ácido metatitânico.

3. Solução de fosfato de sódio: precipitado branco de fosfato de titânio, $Ti(HPO_4)_2$, em solução de ácido sulfúrico diluído.

4. *Zinco, cádmio ou estanho:* quando se adiciona qualquer um destes metais a uma solução ácida (de preferência, ácido clorídrico) de um sal de titânio (IV), produz-se uma coloração violeta, devido à redução a íons titânio (III). Nenhuma redução ocorre com o dióxido de enxofre ou com o sulfeto de hidrogênio.

5. *Reagente cupferron:*[1] precipitado amarelo, floculento, do sal de titânio, $Ti(C_6H_5O_2N_2)_4$, em solução ácida (distinção do alumínio e berílio). Se o ferro está presente, pode ser removido por precipitação com soluções de amônia e sulfeto de amônio na presença de um tartarato; o titânio pode, então, ser precipitado da solução acidificada pelo cupferron.

6. *Peróxido de hidrogênio:* produz-se uma coloração vermelha alaranjada em solução ligeiramente ácida. A cor é amarela com soluções muito diluídas. A coloração é atribuída seja ao ácido peroxititânico, HOO-$Ti(OH)_3$, seja ao íon peroxidissulfatotitânico (IV), $[TiO_2(SO_4)_2]^{2-}$.

Os cromatos, vanadatos e sais de cério dão reações coloridas com o reagente e devem, portanto, estar ausentes. Os sais de ferro dão uma cor amarela com o peróxido de hidrogênio, mas este é eliminado por adição de ácido fosfórico xaroposo. Os fluoretos branqueiam a cor (formam-se íons estáveis, $[TiF_6]^{2-}$), e grandes quantidades de nitratos, cloretos, brometos e acetatos, bem como os íons coloridos, reduzem a sensibilidade do ensaio. Uma diminuição na intensidade da coloração amarela por adição de fluoreto de amônio indica a presença de titânio.

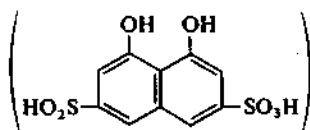
A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota de ácido sulfúrico à solução de teste sobre uma placa de toque e adicione 1 gota de peróxido de hidrogênio a 3%. Surge uma coloração amarela.

Sensibilidade: 2 **μg** de Ti. *Concentração limite:* 1 em 25 000.

O ensaio é conduzido em escala semimicro como se segue: Coloque 0,5 ml da solução de teste num pequeno tubo de ensaio, adicione 2 gotas de ácido sulfúrico diluído e 1 gota de solução de peróxido de hidrogênio a 3%. Produz-se uma coloração amarelo-laranja ou vermelho-laranja. Introduza um pequeno cristal de fluoreto de amônio: a cor desaparece.

7. *Reagente ácido cromotrópico (1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-ácido dissulfônico):*

OH OH

HO_2S— —SO_3H

coloração marrom avermelhada com sais de titânio na presença de ácido clorídrico ou sulfúrico. Concentrações consideráveis de ácido nítrico inibem a reação.

Misture 1 gota da solução de teste e 1 gota do reagente sobre um papel de reação à gota ou numa placa de toque. Resulta uma mancha (ou coloração) marrom avermelhada (ou rosa-púrpura).

Sensibilidade: 5 **μg** de TiO_2. *Concentração limite:* 1 em 10 000.

---

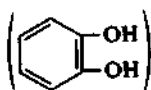
1. Para a preparação do reagente, veja ferro (III), Seção **III.22**, reação 10.

Os sais de urânio (VI) (uranilo) e de ferro (III) interferem e produzem uma coloração marrom e verde, respectivamente; estas cores são destruídas por adição do cloreto de estanho (II), pois os sais de urânio (IV) e ferro (II) não reagem com o ácido cromotrópico. Os sais de mercúrio dão uma mancha amarela e os sais de prata dão uma mancha preta sobre o papel de reação à gota; todavia, a cor devida ao titânio é ainda perceptível.

Na presença de sais de urânio (VI) (uranilo) e/ou sais de ferro (III), proceda como se segue: misture 1 gota volumosa da solução de teste sobre um vidro de relógio com uma pequena quantidade de uma solução de cloreto de estanho (II) em ácido clorídrico (deve ser evitado um grande excesso) e aqueça suavemente (placa quente). Coloque 1 gota do reagente sobre um papel de reação à gota e, então, 1 gota da solução límpida proveniente do vidro de relógio. Aparece uma mancha marrom avermelhada (ou rosa-púrpura).

O reagente consiste numa solução saturada de ácido cromotrópico. O reagente não deve ser guardado; por isso, é preferível impregnar o papel de reação à gota com a solução reagente e deixar o papel secar ao ar. Os papéis impregnados permanecem estáveis por vários meses. Na prática, 1 gota da solução de teste e 1 gota de H_2SO_4 M são colocadas sobre o papel impregnado. Resulta uma coloração rosa-púrpura.

8. Reagente pirocatecol ou pirocatequina:

$$\left(C_6H_4(OH)_2 \right)$$

coloração amarela com soluções neutras ou fracamente ácidas (ácido sulfúrico) de sais de titânio. Os sáis de ferro (III), cromo, cobalto e níquel interferem, assim como grandes quantidades de ácidos minerais livres. Os hidróxidos e carbonatos alcalinos reduzem a sensibilidade do ensaio.

Coloque 1 gota da solução de teste de ácido sulfúrico sobre um papel de reação à gota impregnado com o reagente. Obtém-se uma mancha amarela ou vermelha amarelada.

Sensibilidade: 3 μg de Ti. *Concentração limite:* 1 em 20 000.

O reagente consiste numa solução aquosa a 10% recém-preparada de pirocatecol.

9. Ensaio por via seca: pérola de sal microcósmico. Chama oxidante, incolor; chama redutora, amarela enquanto quente e violeta quando fria (este resultado é obtido mais rapidamente, se um pouco de cloreto de estanho (II) for adicionado). Se a pérola é aquecida na chama redutora com um traço de sulfato de ferro (II), ela adquire uma cor vermelho-sangue.

Separação. Se quantidades suficientes de ácido estão presentes nos grupos anteriores para impedir sua separação por hidrólise, o titânio é identificado no grupo III.A. Pode ser facilmente detectado no precipitado obtido após o tratamento com Na_2O_2 por meio do ensaio de peróxido de hidrogênio; a solução de NaF elimina a cor. É melhor fundir o precipitado com 10 vezes seu peso de $K_2S_2O_7$ ou $KHSO_4$ pulverizados; o material fundido, contendo os metais como sulfatos, é extraído com água fria, e o extrato fervido por cerca de 30 minutos. O ácido metatitânico separa-se. Este é filtrado, dissol-

vido em ácido clorídrico concentrado, e o ensaio do H_2O_2 aplicado.

Veja também Tabela VII.6, na Seção **VII.23**.

VII.18 ZIRCÔNIO, Zr (A_r = 91,22). O zircônio é um metal cinza, muito duro. Funde a 1 860°C. O zircônio pulverizado inflama-se facilmente no ar. O zircônio metálico pode ser dissolvido em água-régia e fluoreto de hidrogênio.

O zircônio forma somente um óxido importante, zircônia ZrO_2, que é de caráter anfótero. Os sais normais de zircônio, como $ZrCl_4$, são facilmente hidrolisados em solução, formando sais de zirconila, contendo o radical divalente ZrO^{2+}. Os zirconatos, por exemplo, Na_2ZrO_3, são produzidos a partir do ZrO_2 por métodos de fusão. O zircônio também forma facilmente íons complexos como hexafluorzirconato (IV), $[ZrF_6]^{2-}$, pelo aquecimento da zircônia com hidrogenofluoreto de potássio.

O dióxido de zircônio calcinado, ou o mineral, é insolúvel em todos os ácidos, exceto o ácido fluorídrico. Ele é solúvel em álcalis cáusticos fundidos e em carbonato de sódio; o zirconato alcalino resultante é praticamente insolúvel em água, sendo convertido em hidróxido de zircônio por este solvente. Ele é, portanto, melhor dissolvido em ácido clorídrico, e o hidróxido de zircônio é precipitado por solução de amônia etc.

Juntamente com o zircônio, pequenas quantidades de háfnio estão sempre presentes. Os dois elementos não podem ser diferenciados pelos métodos clássicos de análise química, mas é possível a separação cromatográfica em papel (veja Seção **VI.20**).

Reações dos íons zircônio (IV), [zirconila, ZrO^{2+}]. Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,1M de nitrato de zirconila, $ZrO(NO_3)_2 . 2H_2O$, ou cloreto de zirconila, $ZrOCl_2 . 8H_2O$. Tais soluções devem conter algum ácido livre.

1. Solução de hidróxido de sódio: precipitado branco, gelatinoso, do hidróxido, $Zr(OH)_4$ (ou $ZrO_2 . xH_2O$), a frio, praticamente insolúvel em excesso do reagente (diferença do alumínio e berílio), mas solúvel em ácidos minerais diluídos (evite ácido sulfúrico). Com uma solução quente de um sal de zircônio, obtém-se um precipitado branco de $ZrO(OH)_2$; é escassamente solúvel em ácidos minerais diluídos, mas solúvel em ácidos minerais concentrados. Os tartaratos e citratos inibem a precipitação do hidróxido.

2. Solução de amônia ou sulfeto de amônio: precipitado branco, gelatinoso, do hidróxido, $Zr(OH)_4$ (ou $ZrO_2 . xH_2O$), insolúvel em excesso do reagente.

3. Solução de fosfato de sódio: precipitado branco de fosfato de zircônio, $Zr(HPO_4)_2$ ou $ZrO(H_2PO_4)_2$, mesmo em soluções contendo 10% de ácido sulfúrico por peso e também tartaratos e citratos. Nenhum outro elemento forma um fosfato insolúvel nestas condições, exceto o titânio. Este elemento pode ser mantido em solução como ácido peroxititânico por adição de suficiente quantidade de solução de peróxido de hidrogênio, de preferência de 100 volumes de intensidade, antes de introduzir o fosfato de sódio.

4. Peróxido de hidrogênio: precipitado branco de ácido peroxozircônico, $HOO\text{-}Zr(OH)_3$, proveniente de soluções levemente ácidas, que libera cloro, quando aquecido com ácido clorídrico concentrado. Adicionando peróxido de

hidrogênio e fosfato de sódio a uma solução contendo zircônio, precipita o fosfato de zircônio (veja reação 3).

5. *Solução de carbonato de amônio:* precipitado branco de carbonato básico de zircônio, facilmente solúvel em excesso do reagente, mas reprecipitado por ebulição.

6. *Solução de ácido oxálico:* precipitado branco de oxalato de zircônio, facilmente solúvel em excesso do reagente e também em solução de oxalato de amônio (diferença do tório).

7. *Solução de oxalato de amônio:* precipitado branco de oxalato de zircônio, solúvel em excesso do reagente (distinção do alumínio e berílio); a solução não dá nenhum precipitado com ácido clorídrico (diferença do tório).

Nota. Uma solução de sulfato de zircônio ou uma solução de um sal de zircônio contendo um excesso de íons sulfato não dá nenhum precipitado, nem com oxalato de amônio nem com ácido oxálico. Isso é devido ao fato de que o zircônio está presente como o aníon $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$; por isso, o ácido sulfúrico deve ser evitado na preparação de soluções de sais de zircônio.

8. *Solução saturada de sulfato de potássio:* precipitado branco de $K_2[ZrO(SO_4)_2]$, insolúvel em excesso do reagente. Quando a precipitação ocorre com a solução em ebulição, o sulfato básico de zircônio resultante é insolúvel em ácido clorídrico diluído (diferença do tório e cério). Nenhum precipitado é obtido com solução de sulfato de sódio.

9. *Reagente ácido fenilarsônico* $\{C_6H_5.AsO(OH)_2\}$*:* precipitado branco de fenilarsoniato de zircônio na presença de ácido clorídrico 0,5-1M; é melhor ferver a solução. Os sais de estanho e tório devem estar ausentes.

O reagente consiste numa solução aquosa a 10% de ácido fenilarsônico.

10. *Reagente ácido* n*-propilarsônico:*

$$\{CH_3.CH_2.CH_2.AsO(OH)_2\}:$$

precipitado branco de *n*-propilarsoniato de zircônio em solução de ácido sulfúrico diluído (separação da maioria de outros metais, incluindo o titânio, mas não o estanho). O reagente consiste numa solução aquosa a 5% de ácido *n*-propilarsônico.

11. *Solução de iodato de potássio:* em soluções fracamente ácidas, obtém-se um precipitado branco, volumoso, de iodato básico de zircônio. O precipitado é solúvel em ácido clorídrico quente (diferença do alumínio).

12. *Reagente alizarina-S:* [1] precipitado vermelho em meio fortemente ácido. Os fluoretos provocam o descoramento, devido à formação do íon hexafluorzirconato (IV), $[ZrF_6]^{2-}$.

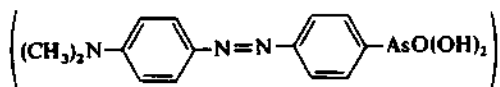
Coloque 1 gota da solução de teste (que tenha sido acidificada com ácido clorídrico) sobre uma placa de toque, adicione 1 gota do reagente e 1 gota de ácido clorídrico concentrado. Surge um precipitado vermelho.

O reagente consiste numa solução aquosa a 2% de alizarina-S (alizarinossulfonato de sódio).

---

1. Para fórmula, veja alumínio, Seção **III.23**, reação 9.

13. Reagente p-*dimetilaminobenzeno-azo-ácido fenilarsônico:*

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-AsO(OH)_2$$

Soluções ácidas de sais de zircônio dão um precipitado marrom com o reagente. Se o ensaio é conduzido sobre um papel de filtro, o precipitado marrom permanece nos poros do papel e o excesso do reagente colorido pode ser lavado com ácido diluído.

Impregne um papel de reação à gota com o reagente e seque o papel. Coloque 1 gota da solução de teste ácida sobre o papel. Mergulhe o papel em ácido clorídrico 2M a 50-60°C. Permanece uma mancha (ou anel) marrom.

Sensibilidade: 0,1 µg de Zr (em HCl M). *Concentração limite:* 1 em 500 000.

O ácido sulfúrico livre, em concentração acima de 1 molar, reduz a sensibilidade do ensaio. Os fosfatos, fluoretos e ácidos orgânicos, que formam precipitados ou compostos complexos estáveis, inibem ou então retardam a reação; os molibdatos, tungstatos e sais de titânio ou cério dão precipitados, mas suas interferências podem ser eliminadas misturando a solução de teste com cerca de um volume igual de ácido clorídrico concentrado, adicionando peróxido de hidrogênio a 100 volumes, pingando a mistura sobre papel de reação à gota impregnado e finalmente lavando este último com ácido clorídrico 2M a quente. O estanho também dá um precipitado colorido, mas este pode ser evitado pelo tratamento acima e omitindo o peróxido de hidrogênio; obtém-se um anel marrom, circundando a zona central.

O reagente é preparado dissolvendo 0,1 g de *p*-dimetilaminobenzeno--azo-ácido fenilarsônico em 5 ml de ácido clorídrico concentrado e 100 ml de etanol.

14. Ensaios por via seca: não são obtidos resultados característicos com as pérolas de bórax ou de sal microcósmico nem o zircônio produz um ensaio de chama distinto.

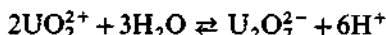
Separação. Na ausência de fosfatos, o zircônio é precipitado no grupo III.A como $ZrO_2.xH_2O$. Pode ser facilmente detectado no resíduo obtido após o tratamento do precipitado do grupo III.A com solução de hidróxido de sódio a 20% e peróxido de hidrogênio a 10%. O resíduo é dissolvido em ácido clorídrico e fervido para eliminar o cloro. A solução resultante é tratada com solução de fosfato de sódio e peróxido de hidrogênio, quando um precipitado branco indica a presença de zircônio e uma coloração amarelo-laranja a presença de titânio (veja reação 3, acima). Alternativamente, o ensaio da alizarina-S (reação 12) pode ser aplicado à solução em ácido clorídrico.

Veja também Tabela VII.6, na Seção **VII.23**.

VII.19 URÂNIO, U (A_r = 238,03). O urânio é um metal cinza, pesado. É bastante mole e funde a 1 133°C.

O urânio pode ser dissolvido em ácidos diluídos, formando íons urânio (IV), U^{4+}, e hidrogênio. Os íons urânio (IV) podem ser facilmente oxidados

ao estado hexavalente, que é o estado de oxidação mais estável do urânio. Neste estado de oxidação, dependendo do *p*H da solução, dois íons podem ser formados: o catíon uranilo, UO_2^{2+}, é estável em soluções ácidas, enquanto o aníon diuranato, $U_2O_7^{2-}$, é estável em meio alcalino. Os dois íons se encontram em equilíbrio entre si:

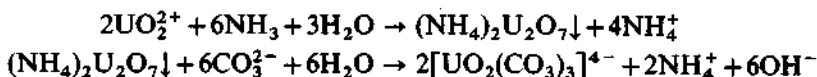
$$2UO_2^{2+} + 3H_2O \rightleftarrows U_2O_7^{2-} + 6H^+$$

A alcalinização da solução (removendo H^+) irá deslocar o equilíbrio em direção à formação de $U_2O_7^{2-}$, enquanto a acidificação (adicionando H^+) deslocará o equilíbrio na outra direção.

Neste texto, somente as reações dos íons uranilo serão estudadas.

Reações dos íons uranilo, UO_2^{2+}. Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,1M de nitrato de uranilo, $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$, ou acetato de uranilo, $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$.

1. Solução de amônia: precipitado amarelo de diuranato de amônio, insolúvel em excesso do reagente, mas solúvel em carbonato de amônio ou carbonato de sódio, formando o íon tricarbonatouranilato (VI):

$$2UO_2^{2+} + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4^+$$

$$(NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 6CO_3^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2NH_4^+ + 6OH^-$$

Nenhuma precipitação ocorre na presença de certos ácidos orgânicos, tais como oxálico, tartárico e cítrico.

2. Solução de hidróxido de sódio: precipitado amorfo, amarelo, de diuranato de sódio, $Na_2U_2O_7$, solúvel em solução de carbonato de amônio.

3. Solução de sulfeto de amônio: precipitado marrom de sulfeto de uranilo, UO_2S, solúvel em ácidos diluídos e em solução de carbonato de amônio.

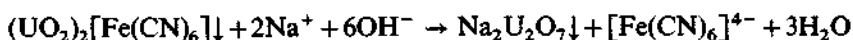
4. Peróxido de hidrogênio: precipitado amarelo-pálido de tetróxido de urânio $UO_4 . 2H_2O$ (às vezes, chamado peróxido de urânio), solúvel em solução de carbonato de amônio com a formação de uma intensa solução amarela. O cromo, titânio e vanádio interferem neste ensaio sensível.

5. Reagente cupferron: nenhum precipitado (distinção do titânio).

6. Solução de fosfato de sódio: precipitado branco de fosfato de uranilo, UO_2HPO_4, solúvel em ácidos minerais, mas insolúvel em ácido acético diluído. Se a precipitação é efetuada na presença de sulfato de amônio ou de acetato de amônio, precipita-se fosfato de amônio e uranilo, $UO_2(NH_4)PO_4$.

7. Solução de carbonato de amônio (ou sódio): precipitado branco de carbonato de uranilo, UO_2CO_3, solúvel em excesso do reagente, formando uma solução límpida, amarela, contendo o íon tricarbonatouranilato (VI) (cf. reação 1).

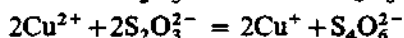
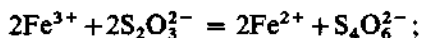
8. Solução de hexacianoferrato (II) de potássio: precipitado marrom de hexacianoferrato (II) de uranilo $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$, em soluções neutras ou de ácido acético, solúvel em ácido clorídrico diluído (diferença do cobre).

O precipitado torna-se amarelo por adição de solução de hidróxido de sódio, devido à sua conversão em diuranato de sódio (distinção do cobre e molibdênio):

$$(UO_2)_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2Na^+ + 6OH^- \rightarrow Na_2U_2O_7\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-} + 3H_2O$$

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: coloque 1 gota da solução de teste sobre um papel de reação à gota e adicione 1 gota de solução de hexacianoferrato (II) de potássio. Obtém-se uma mancha marrom.

Sensibilidade: 0,9 μg de U. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O ferro e o cobre interferem. Se, contudo, uma solução de iodeto de potássio for adicionada, eles são reduzidos a íons ferro (II) e cobre (I) inertes; o iodo liberado pode ser descorado com solução de tiossulfato de sódio. Alternativamente, a redução pode ser efetuada somente com solução de tiossulfato de sódio sobre uma placa de toque, atuando o cobre como um catalisador para a redução do ferro:

$$2Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} = 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-};$$
$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = 2Cu^{+} + S_4O_6^{2-}$$

Coloque 1 gota da solução de iodeto de potássio concentrada sobre uma tira de papel de reação à gota e, após embeber o papel em solução de iodeto, adicione 1 gota da solução de teste acidificada. Adicione 1 gota a mais da solução de iodeto de potássio para completar a redução, seguida de 1 gota de solução de tiossulfato de sódio. Adicione 1 gota de solução de hexacianoferrato (II) de potássio à mancha descorada; obtém-se, então, um anel marrom.

9. *Fluorescência:* os sais de urânio, quando irradiados pelos raios ultravioleta (por exemplo, com uma lâmpada de ultravioleta usada para cromatografia em papel), apresentam uma fluorescência verde característica. O fenômeno é especialmente surpreendente, se, num ambiente escuro, um frasco contendo nitrato de uranilo sólido ou acetato de uranilo sólido é irradiado.

Na solução, a intensidade da fluorescência depende do *p*H. Na solução ácida, a fluorescência é forte, mas enfraquece gradualmente com o aumento do *p*H da solução.

10. *Ensaio por via seca:* pérola de bórax ou de sal microcósmico: chama oxidante, amarela; chama redutora, verde.

Separação. O urânio é precipitado no grupo III.A como $(NH_4)_2U_2O_7$. Ele é simplesmente separado do $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ e $Al(OH)_3$ por digestão a frio, com um grande excesso de solução de carbonato de amônio. O diuranato de amônio dissolve-se (veja reação 1); por acidificação com HCl e adição de solução de $K_4[Fe(CN)_6]$, forma-se um precipitado marrom.

Veja também Tabela VII.6, na Seção **VII.23**.

VII.20 TÓRIO, Th (A_r = 232,04). O tório é um metal branco, acinzentado, não excessivamente duro, pesado, que funde a 1 750°C. Ele pode ser dissolvido em ácido clorídrico concentrado ou em água-régia. Os cátions tetravalentes Th^{4+} são estáveis em soluções ácidas.

Reações dos íons tório (IV). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,1M de nitrato de tório, $Th(NO_3)_4.4H_2O$, que também contém alguma percentagem de ácido nítrico livre.

1. Solução de amônia, sulfeto de amônio ou hidróxido de sódio: precipitado branco de hidróxido de tório, $Th(OH)_4$ ou $ThO_2.xH_2O$, insolúvel em excesso do reagente, mas facilmente solúvel em ácidos diluídos, quando recém-precipitado. Os tartaratos e também os citratos impedem a precipitação do hidróxido.

2. Solução de carbonato de sódio ou amônio: precipitado branco de carbonato básico, facilmente solúvel em excesso do reagente concentrado, formando o aníon pentacarbonatotorato (IV), $[Th(CO_3)_5]^{6-}$.

3. Solução de ácido oxálico: precipitado branco, cristalino, de oxalato de tório, $Th(C_2O_4)_2$ (distinção do alumínio e berílio), insolúvel em excesso do reagente e em ácido clorídrico 0,5M.

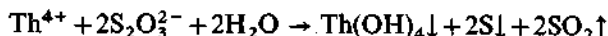
4. Solução de oxalato de amônio: precipitado branco de oxalato de tório, que se dissolve por ebulição com um grande excesso do reagente, formando o aníon trioxalatotorato (IV), $[Th\{(COO)_2\}_3]^{2-}$, mas é reprecipitado por adição do ácido clorídrico (diferença do zircônio).

5. Solução saturada de sulfato de potássio: precipitado branco do sal complexo tetrassulfatotorato (IV) de potássio, $K_4[Th(SO_4)_4]$, insolúvel em excesso do precipitante, mas solúvel em ácido clorídrico diluído.

6. Peróxido de hidrogênio: precipitado branco de heptóxido de tório hidratado (peróxido de tório), $Th_2O_7.4H_2O$ em solução neutra ou fracamente ácida.

O composto não é um verdadeiro peróxido, mas um composto associado de dióxido de tório e peróxido de hidrogênio: $2ThO_2.3H_2O_2.H_2O$.

7. Solução de tiossulfato de sódio: precipitado de hidróxido de tório e enxofre por ebulição (distinção do cério):

$$Th^{4+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Th(OH)_4\downarrow + 2S\downarrow + 2SO_2\uparrow$$

8. Solução de iodato de potássio: precipitado branco, volumoso, de iodato de tório, $Th(IO_3)_4$. A precipitação ocorre na presença de 50% por volume de ácido nítrico concentrado (diferença do cério (III)).

9. Solução de hexacianoferrato (II) de potássio: precipitado branco de hexacianoferrato (II) de tório, $Th[Fe(CN)_6]$, em solução neutra ou ligeiramente ácida.

10. Solução de fluoreto de potássio: precipitado branco, volumoso, de fluoreto de tório, ThF_4, insolúvel em excesso do reagente (método de separação e diferença do alumínio, berílio, zircônio e titânio).

11. Solução saturada de ácido sebácico, $\{COOH.(CH_2)_8COOH\}$: precipitado branco, volumoso, de sebaçato de tório, $Th(C_{10}H_{16}O_4)_2$ (diferença do cério).

12. Reagente ácido m*-nitrobenzóico, $(NO_2.C_6H_4.COOH)$:* por adição de excesso de reagente a uma solução neutra de um sal de tório a cerca de

80°C, obtém-se um precipitado branco do sal, $Th(NO_2.C_6H_4.COO)_4$ (distinção do cério).

O reagente é preparado dissolvendo-se 1 g do ácido em 250 ml de água a 80°C, deixando esfriar durante a noite e filtrando.

Separação. Veja cério, na Seção **VII.22.**

VII.21 CÉRIO, Ce (A_r = 140,12) — CÉRIO (III). O cério é um metal branco acinzentado, macio, que funde a 795°C. Em seus compostos, o cério pode ser tri e tetravalente, formando os íons cério (III), Ce^{3+}, e cério (IV), Ce^{4+}, respectivamente.

Reações dos íons cério (III). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,1M de nitrato de cério (III), $Ce(NO_3)_3.6H_2O$.

1. Solução de amônia ou de sulfeto de amônio: precipitado branco de hidróxido de cério (III), $Ce(OH)_3$ (ou $Ce_2O_3.xH_2O$), insolúvel em excesso do precipitante, mas prontamente solúvel em ácidos. O precipitado oxida-se lentamente no ar, convertendo-se em hidróxido de cério (IV), $Ce(OH)_4$ (ou $CeO_2.xH_2O$). A solução de hidróxido de sódio dá um resultado semelhante. A precipitação é impedida por tartaratos e citratos.

2. Solução de ácido oxálico ou de oxalato de amônio: precipitado branco de oxalato de cério (III), insolúvel em excesso de reagente (compare com tório e zircônio) e em ácidos minerais muito diluídos.

3. Solução de tiossulfato de sódio: nenhum precipitado (distinção dos íons tório e íons cério IV)).

4. Solução saturada de sulfato de potássio: precipitado branco, cristalino, tendo a composição $Ce_2(SO_4)_3.3K_2SO_4$ em soluções neutras e $Ce_2(SO_4)_3.2K_2SO_4.2H_2O$ de soluções ligeiramente ácidas (diferença do alumínio e berílio).

5. Bismutato de sódio: este reagente, na presença de ácido nítrico diluído, converte os íons cério (III) em cério (IV) a frio. Um resultado semelhante é obtido aquecendo com persulfato de amônio ou com dióxido de chumbo e ácido nítrico diluído (1:2). Em todos os casos, as soluções adquirem a cor amarela ou laranja.

6. Solução de carbonato de amônio: precipitado branco de carbonato de cério (III), $Ce_2(CO_3)_3$, quase insolúvel em excesso do precipitante (diferença do berílio, tório e zircônio) e insolúvel em solução de carbonato de sódio.

7. Peróxido de hidrogênio: quando um sal de cério (III) é tratado com uma solução de amônia e adicionado um excesso de peróxido de hidrogênio, ocorre um precipitado (ou coloração) marrom amarelado ou marrom avermelhado, devido ao gel de peróxido de cério ($CeO_2.H_2O_2.H_2O$). Este não é muito estável. Fervendo a mistura, obtém-se hidróxido de cério (IV), $Ce(OH)_4$. O ensaio não pode ser aplicado diretamente na presença de ferro, pois a cor do hidróxido de ferro (III) é semelhante à do trióxido de cério. A precipitação do hidróxido de ferro (III) pode ser evitada por adição de um tartarato alcalino; entretanto, isso reduz a sensibilidade do ensaio para cério.

A técnica do ensaio de toque é a seguinte: misture 1 gota da solução de teste quente, de peróxido de hidrogênio a "3%" e de solução de amônia diluída em um microcadinho de porcelana e aqueça suavemente. Aparece um precipitado (ou uma coloração) amarelo ou marrom amarelado.

Sensibilidade: 0,35 μg de Ce. *Concentração limite:* 1 em 140 000.

8. Solução de fluoreto de amônio: precipitado branco, gelatinoso, de fluoreto de cério (III), CeF_3, em solução neutra ou ligeiramente ácida. O precipitado torna-se pó, em repouso.

9. Solução de iodato de potássio: precipitado branco de iodato de cério (II), $Ce(IO_3)_3$, em solução neutra, solúvel em ácido nítrico (diferença do iodato de cério (IV); cf. tório, Seção **VII.20**, reação 8).

10. Reagente nitrato de diaminoargentato (nitrato amoniacal de prata): este reage com solução neutra de sais de cério (III) para formar o hidróxido de cério (IV) e prata metálica (diferença do cério (IV)); o primeiro tem cor preta, devido à prata finamente dividida:

$$Ce(OH)_3\downarrow + [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- = Ce(OH)_4\downarrow + Ag\downarrow + 2NH_3$$

Os íons ferro (II), manganês (II) e cobalto (II) também dão hidróxidos metálicos de valência superior e prata, e devem, portanto, estar ausentes.

Misture 1 gota da solução de teste neutra e 1 gota do reagente sobre um vidro de relógio ou num microcadinho de porcelana, e aqueça suavemente. Aparece um precipitado (ou uma coloração) preto ou marrom.

Sensibilidade: 1 μg de Ce. *Concentração limite:* 1 em 50 000.

O reagente é preparado tratando nitrato de prata 0,1M com solução de amônia diluída até que o precipitado inicialmente formado tenha acabado de se redissolver. O reagente deve ser recém-preparado e rejeitado após o uso.

VII.22 CÉRIO, Ce (A_r = 140,12) — CÉRIO (IV). As mais importantes propriedades físicas e químicas do cério foram descritas na Seção **VII.21**.

Reações dos íons cério (IV). Para o estudo destas reações, empregue uma solução 0,1M de sulfato de cério (IV), $Ce(SO_4)_2.4H_2O$, ou sulfato de amônio e cério (IV), $Ce(SO_4)_2.2(NH_4)_2SO_4.2H_2O$. Estas soluções devem conter alguma percentagem de ácido sulfúrico livre. Ambas as soluções são amarelo-laranjas. Em repouso, forma-se algumas vezes um fino precipitado; se este não pode ser filtrado com facilidade, a solução límpida deve ser decantada antes de ser usada.

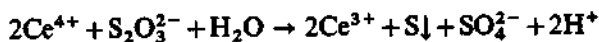
1. Solução de amônia ou hidróxido de sódio: precipitado amarelo de hidróxido de cério (IV), $Ce(OH)_4$. Se o precipitado é aquecido com ácido clorídrico, desprende-se cloro, formando-se íons cério (III).

2. Solução de ácido oxálico ou oxalato de amônio: a redução ocorre, mais rapidamente por aquecimento, a íons cério (III), precipitando oxalato de cério (III), branco.

3. Solução saturada de sulfato de potássio: nenhum precipitado (distinção dos sais de cério (III)).

4. Agentes redutores (por exemplo, sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre, peróxido de hidrogênio e ácido iodídrico): estes convertem os íons cério (IV) em cério (III).

5. *Solução de tiossulfato de sódio:* a coloração amarela da solução é descorada e o enxofre precipitado, devido à redução:

$$2Ce^{4+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + S\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

6. *Solução de fluoreto de amônio:* a cor amarela da solução é descorada, mas nenhum precipitado é produzido, devido à formação de aníons hexafluorcerato (IV), $[CeF_6]^{2-}$.

7. *Solução de iodato de potássio:* precipitado branco de iodato de cério (IV), $Ce(IO_3)_4$, proveniente de solução de ácido nítrico concentrado (diferença do cério (III); o tório e o zircônio dão uma reação semelhante).

8. *Reagente ácido antranílico ($NH_2.C_6H_4.COOH$):* o cério (IV) oxida o ácido antranílico a um composto marrom. O cério (III) não reage e deve ser oxidado primeiro com dióxido de chumbo e ácido nítrico concentrado a cério (IV); outros agentes oxidantes não podem ser usados, pois eles reagem com o ácido antranílico. Os íons ferro (III) inibem o ensaio e devem ser mascarados por adição de ácido fosfórico. Os íons ouro e vanádio, bem como o íon cromato, reagem de modo semelhante e, portanto, interferem. Os agentes redutores devem estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste (ligeiramente ácida com ácido nítrico) sobre uma placa de toque e adicione 1 gota de uma solução a 5% de ácido antranílico em álcool. Aparece um precipitado azul-escuro, que passa rapidamente a um produto solúvel e colore a solução de marrom.

Concentração limite: 1 em 10 000.

9. *Ensaio por via seca:* pérola de bórax: chama oxidante, marrom-escura enquanto quente e amarela a incolor quando fria; chama redutora, incolor.

Separação. Os sais de cério e tório são precipitados no grupo III.A. Eles podem ser separados de outros metais do grupo por dissolução do precipitado em HCl diluído e adição de solução de ácido oxálico, quando os oxalatos de ambos os metais são precipitados. O tório e o cério podem ser separados: *a)* dissolvendo o oxalato de tório numa mistura de solução de acetato de amônio e ácido acético, sendo o oxalato de cério insolúvel nestas condições; *b)* por tratamento com um grande excesso de solução quente de oxalato de amônio concentrado; somente o oxalato de tório se dissolve (forma-se um íon complexo) e pode ser reprecipitado da solução resultante como oxalato por adição de ácido clorídrico.

Em análise qualitativa de rotina, provavelmente é melhor ferver a mistura de oxalatos (após lavar com solução de ácido oxálico a 2%) com solução M de hidróxido de potássio, convertendo-os deste modo em hidróxidos. O precipitado é separado por filtração, lavado com água quente, dissolvido num volume mínimo de ácido clorídrico e a solução dividida em duas partes:

I) **Tório.** Neutralize com solução de amônia e adicione o reagente ácido *m*-nitrobenzóico (Seção **VII.20**, reação 12) ou uma solução saturada aquecida de ácido sebácico (Seção **VII.20,** reação 11). Alternativamente, adicione ácido clorídrico à solução neutra até que a concentração atinja cerca de 0,3M e então adicione uma solução de pirofosfato de sódio. Um precipitado branco de ThP_2O_7 indica a presença de Th.

II) **Cério.** Identificado por adição de peróxido de hidrogênio, seguido de solução de amônia até que a solução se torne alcalina. Um precipitado marrom avermelhado indica a presença de Ce (Seção **VII.21**, reação 7).

VII.23 SEPARAÇÃO DOS CATÍONS DO GRUPO III NA PRESENÇA DE TITÂNIO, ZIRCÔNIO, TÓRIO, URÂNIO, CÉRIO, VANÁDIO, TÁLIO E MOLIBDÊNIO. Quando no decorrer da análise sistemática está sendo efetuada a separação dos catíons do grupo III, a solução deve ser testada para fosfato. Se for positivo, remova o fosfato pelo método do cloreto de estanho (II) (veja Tabela V.22, na Seção **V.13**). Dentre os íons menos comuns, o titânio, zircônio, cério, tório e urânio serão completamente precipitados pela solução de amônia, e, portanto, aparecerão junto com os catíons do grupo III.A. O vanádio será parcialmente precipitado; pequenas quantidades do vanádio presentes serão identificadas no filtrado dos precipitados de sulfetos dos catíons do grupo III.B. Traços de tálio (I) parcialmente removidos com o grupo I também aparecerão neste grupo; o molibdênio aparecerá no filtrado dos sulfetos do grupo III.B.

A precipitação dos catíons do grupo III.A com solução de amônia é efetuada de acordo com o procedimento dado na Tabela V.12. A separação e identificação dos catíons do grupo III.A na presença de alguns íons menos comuns, conforme descrito na Tabela VII.6, começam com o precipitado obtido com a amônia.

Tabela VII.6 Separação e identificação dos catíons do grupo III.A na presença de Ti, Zr, Ce, Th, U e V. Dissolva o precipitado num volume mínimo de HCl diluído. Derrame a solução fracamente ácida num volume igual de uma solução que contenha 2 ml de H_2O_2 a 30% e é 2,5M com respeito a NaOH (esta última solução deve ser recém-preparada). Ferva somente durante 5 minutos. Filtre e lave o precipitado com solução quente de NH_4NO_2 a 2%.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="3">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="5">Pode conter $Fe(OH)_3$, $TiO_2.xH_2O$; $ZrO_2.xH_2O$; $ThO_2.xH_2O$; $CeO_2.xH_2O$ (e um pouco de $MnO_2.xH_2O$).
Dissolva em HCl diluído, ferva para expelir Cl_2 e divida a solução em quatro partes:
I) Adicione solução de KSCN (1).
Coloração vermelha.
Fe presente.
II) Se o Fe está presente, adicione suficiente quantidade de H_3PO_4 (2) para mascarar os íons ferro (III) e então adicione H_2O_2. Coloração vermelha alaranjada, descorada por adição de NH_4F sólido.
Ti presente (veja Seção VII.17).</td><td colspan="3">Pode conter CrO_4^{2-}, $[Al(OH)_4]^-$, VO_3^-, e $U_2O_7^{2-}$.
Acidifique com HNO_3 diluído, adicione 3-4 ml de solução 0,25M de $Pb(NO_3)_2$, seguido de 2 g de acetato de amônio sólido. Agite bem, filtre e lave com água quente.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Pode conter $PbCrO_4$ e $Pb(VO_3)_2$ (4).
Dissolva num volume mínimo de HNO_3 2M a quente (∼ 5-6 ml), esfrie completamente a solução resultante e transfira para um pequeno funil de separação. Adicione um volume igual de álcool amílico e um pouco de H_2O_2 a 6%. Agite bem e deixe que as duas camadas se separem.</td><td colspan="2">Pode conter Al^{3+}, UO_2^{2+} e excesso de Pb^{2+}. Passe H_2S para remover todo o Pb como PbS. Filtre, lave e ferva o filtrado para expelir H_2S. Torne quase neutro com solução de NH_3, esfrie e derrame num excesso de solução de $(NH_4)_2CO_3$ concentrada. Aqueça por 5 minutos. Deixe repousar, filtre e lave.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Branco: $Al(OH)_3$.
Al presente.
Confirme pelo ensaio</td><td>Pode conter U, provavelmente como $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Evapore até atingir um pequeno volume (7), acidifique com HCl</td></tr>
</table>

Tabela VII.6 Separação e identificação dos catíons do grupo III.A na presença de Ti, Zr, Ce, Th, U e V (continuação)

Precipitado branco. Zr presente (3; veja Seção **VII.18**). III) Adicione um excesso de solução saturada de ácido oxálico (cerca de 10%). Precipitado branco. Th e/ou Ce presente. Para separação de Th e Ce, veja Seção **VII.2**. IV) Evapore com H_2SO_4 para expelir HCl. Esfrie, dilua, adicione HNO_3 e um pouco de $NaBiO_3$. Agite e deixe repousar. Coloração púrpura. Mn presente.	Uma coloração azul na camada superior indica presença de Cr e uma coloração vermelha a vermelho-marrom (5) na camada inferior indica presença de V. Confirme V pelo ensaio de clorato de potássio – *p*-fenetidina (Seção **VII.15**, reação 11).	do azul-de-thenard (6).	e adicione solução de $K_4[Fe(CN)_6]$. Precipitado marrom de $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$, passando a amarelo por adição de solução de NaOH. U presente.

Notas da Tabela VII.6. 1. O ensaio do hexacianoferrato (III) de potássio para Fe^{3+} não é recomendado aqui, quando o urânio está presente. A separação $NaOH - H_2O_2$ não é tão quantitativamente completa e urânio suficiente pode estar presente no precipitado, sendo capaz de introduzir complicações.
2. A adição de ácido fosfórico ou fosfato de sódio é essencial, se o Zr está para ser testado, mesmo na ausência de Fe (cf. Seção **VII.18,** reação 3).
3. Se Ti e Zr estão presentes, o precipitado de fosfato de zircônio pode ser filtrado (melhor na presença de papel de filtro macerado ou um acelerador de filtração Whatman) e o filtrado tratado com solução de Na_2SO_3 ou com $Na_2S_2O_3$ e aquecido. O ácido peroxotitânico é reduzido e o fosfato de titânio precipita. Pode ser necessário reduzir um pouco a acidez da solução para precipitar o titânio completamente. O Zr pode também ser identificado pela reação da alizarina-S.
4. Se os metais do grupo IV estão presentes, eles podem ser precipitados como vanadatos. Isso se evita por adição de excesso de solução de $FeCl_3$, precipitando vanadato de ferro (III).
5. Se muito Cr e pouco V estão presentes, pode ser necessária uma segunda extração com álcool amílico, a fim de assegurar a completa eliminação do Cr e manter a coloração, devida ao V, completamente visível. A adição de duas gotas de ácido nítrico concentrado intensifica a cor.
6. O ensaio por via seca é preferível à reação do "aluminon", pois este último não é aplicável na presença de Be. Se Be está ausente, o ensaio do "aluminon" pode ser aplicado.
7. Um precipitado, que aqui se separa, pode ser o carbonato básico de berílio. Ele deve ser filtrado e testado para berílio pelo ensaio de acetato básico—clorofórmio ou pelo ensaio de acetilacetona (veja Seção **VII.16**, reações 6 e 9).

Se o *tálio* foi identificado no grupo I, parte dele pode passar para o grupo III.B, devido à solubilidade do cloreto de tálio (I) em água, e ser precipitado como Tl_2S. Ele pode ser facilmente detectado pela chama verde, de preferência vista através de um espectroscópio manual. Para a separação

Tabela VII.7 Separação de Tl do resto dos catíons do grupo III.B. Dissolva o precipitado em HNO_3 2M. Elimine o H_2S por ebulição, adicione H_2SO_3 e elimine o excesso de SO_2, fervendo de novo. Derrame a solução em um excesso de solução saturada de Na_2CO_3. Filtre.

Resíduo	Filtrado
Pode conter $CoCO_3$, $NiCO_3$, $MnCO_3$ e $ZnCO_3$. Dissolva em HCl 2M, remova CO_2 por ebulição, neutralize com NH_3 e então adicione $(NH_4)_2S$. Trate o precipitado de acordo com as Tabelas V.24 ou V.25.	Pode conter Tl^+. Identifique pela reação 6, na Seção **VII.2** ou pelo ensaio da chama (Seção **VII.2**, reação 10). Tl presente.

de tálio do resto dos catíons do grupo III.B, começando com o sulfeto precipitado, siga o procedimento dado na Tabela VII.7.

Se o vanádio e/ou molibdênio foram detectados nos grupos iniciais (como indicado pela produção de uma coloração azul com o sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico) em solução ácida), estes elementos também podem ser identificados no filtrado do grupo III.B: uma coloração vermelho-violeta indica a presença de vanádio e uma coloração marrom avermelhada indica molibdênio. Geralmente, o vanádio é removido no grupo III.A como vanadato de ferro e sua presença no filtrado do grupo III.B é, portanto, improvável. Entretanto, quando o filtrado do grupo III.B é acidificado com ácido acético e fervido, a produção de um precipitado marrom indicará a remoção de molibdênio, vanádio ou níquel residual na forma de sulfetos. O precipitado também pode ser dissolvido em ácido nítrico concentrado, evaporado à secura e o resíduo dissolvido em ácido clorídrico. O molibdênio é detectado pelo ensaio de tiocianato de amônio ou xantato de potássio (Seção **VII.6**), e o vanádio pelas reações de $KClO_3 - p$-fenetidina ou de peróxido de hidrogênio (Seção **VII.15**).

VII.24 LÍTIO, Li (A_r = 6,94). O lítio é um metal branco prateado; é o mais leve dos metais conhecidos (densidade: 0,534 g ml^{-1} a 0°) e flutua sobre o petróleo. Funde a 186°C. Oxida-se por exposição ao ar e reage com a água, formando o hidróxido de lítio e liberando hidrogênio, mas a reação não é tão vigorosa como com sódio ou potássio. O metal dissolve-se em ácidos com a formação de sais. Estes podem ser considerados como derivados do óxido, Li_2O.

Alguns dos sais, notavelmente o cloreto, LiCl, e o clorato, $LiClO_3$, são muito deliqüescentes. As solubilidades do hidróxido, LiOH, (113 g ℓ^{-1} a 10°C), do carbonato, Li_2CO_3, (13,1 g ℓ^{-1} a 13°C), do fosfato, Li_3PO_4, (0,30 g ℓ^{-1} a 25°C), e do fluoreto, LiF, (2,7 g ℓ^{-1} a 18°C), são menores que os correspondentes sais de sódio e potássio; neste aspecto, o lítio assemelha-se aos metais alcalino-terrosos.

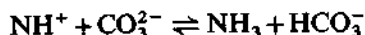
Reações dos íons lítio. Para o estudo destas reações, empregue uma solução M de cloreto de lítio; alternativamente, dissolva o carbonato de lítio, Li_2CO_3, num volume mínimo de ácido clorídrico 2M.

1. Solução de fosfato de sódio: precipitação parcial de fosfato de lítio, Li_3PO_4, em soluções neutras; o precipitado é mais facilmente obtido a partir de soluções diluídas por ebulição. A precipitação é quase completa na

presença de solução de hidróxido de sódio. O precipitado é mais solúvel em solução de cloreto de amônio que em água (distinção do magnésio).

Fervendo o precipitado com solução de hidróxido de bário, ele passa para a solução como hidróxido de lítio (diferença do magnésio).

2. *Solução de carbonato de sódio ou amônio:* precipitado branco de carbonato de lítio, Li_2CO_3, de soluções concentradas e na presença de solução de amônia. Nenhuma precipitação ocorre na presença de altas concentrações de cloreto de amônio, pois a concentração do íon carbonato é reduzida a um valor tal que o produto de solubilidade do Li_2CO_3 não é excedido:

$$NH^{+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HCO_3^{-}$$

3. *Solução de fluoreto de amônio:* forma-se lentamente em solução amoniacal (distinção do sódio e potássio) um precipitado branco, gelatinoso, de fluoreto de lítio, LiF.

4. *Solução de ácido tartárico, hexanitritocobaltato (III) de sódio ou ácido hexacloroplatínico:* nenhum precipitado (distinção do potássio). Um precipitado de hexanitritocobaltato (III) de lítio é, entretanto, produzido em soluções muito concentradas (quase saturadas) de sais de lítio. A interferência no ensaio de hexanitritocobaltato (III) de sódio para K^+ é, portanto, improvável.

5. *Ensaio de periodato de ferro (III):* os sais de ferro (III) reagem com os periodatos para produzir um precipitado de periodato de ferro (III); este precipitado é solúvel em excesso de solução de periodato e também em excesso de solução de hidróxido de potássio. A solução alcalina resultante é um reagente seletivo para lítio, pois ele dá um precipitado branco, $KLiFe[IO_6]$, mesmo a partir de soluções diluídas a frio. O sódio e o potássio não dão precipitados; os sais de amônio, todos os metais do grupo I a IV e o magnésio devem estar ausentes.

Coloque 1 gota da solução de teste neutra ou alcalina num microtubo de ensaio e adicione 1 gota de solução M de cloreto de sódio e 2 gotas do reagente periodato de ferro (III). Efetue, simultaneamente, um ensaio em branco com 1 gota de água destilada. Mergulhe ambos os tubos por 15-20 segundos em água a 40-50°C. Um precipitado branco (ou branco amarelado) indica a presença de lítio; o do ensaio em branco permanece límpido.

Sensibilidade: 0,1 μg de Li. *Concentração limite:* 1 em 100 000.

O reagente periodato de ferro (III) é preparado dissolvendo 2 g de periodato de potássio, KIO_4, em 10 ml de solução 2M de hidróxido de potássio recém-preparada, diluindo com água para 50 ml, adicionando 3 ml de solução 0,5M de cloreto de ferro (III) e diluindo para 100 ml com solução 2M de hidróxido de potássio. O reagente é estável.

6. *Solução de carbonato de amônio (teste de microscópio):* o carbonato de lítio, quando recém-formado, tem uma aparência característica sob o microscópio.

Coloque 1 gota da solução de teste concentrada sobre uma lâmina de microscópio. Introduza algumas minúsculas partículas de carbonato de sódio ou amônio. Imediatamente, formam-se alguns cristais de carbonato de lítio. Examine sob o microscópio (aumento = 200 diâmetros): os cristais encontram-se em forma de estrelas ou placas hexagonais (compare com $CaSO_4.2H_2O$, Seção **III.33**, reação 10).

Os catíons dos metais alcalino-terrosos e do magnésio devem estar ausentes.

Concentração limite: 1 em 10 000.

7. *Ensaio por via seca:* coloração da chama. Os compostos de lítio conferem à chama não-luminosa do bico de Bunsen uma cor vermelho-carmesim. A cor é mascarada pela presença de consideráveis quantidades de sais de sódio, mas torna-se visível, quando observada através de duas espessuras de vidro de cobalto.

O ensaio mais característico emprega o espectroscópio; o espectro consiste numa bela linha vermelha a 671 nm.

Separação. A fim de separar o lítio de outros metais alcalinos, eles são transformados em cloreto (por evaporação com ácido clorídrico concentrado, se necessário), evaporados à secura e o resíduo extraído com álcool absoluto que dissolve somente o cloreto de lítio. Os melhores solventes são o dioxano seco (dióxido de dietileno, $C_4H_8O_2$) e a acetona seca. Por evaporação do extrato, o resíduo do cloreto de lítio é: *a*) submetido ao ensaio da chama; *b*) precipitado como fosfato, após dissolução em água e adição de solução de hidróxido de sódio.

VII.25 ENSAIO DA PÉROLA DE BÓRAX NA PRESENÇA DOS CATÍONS MENOS COMUNS. O ensaio da pérola de bórax foi descrito na Seção **V.2**, 5, onde os resultados obtidos com alguns dos metais comuns são apresentados na Tabela V.7. A Tabela VII.8 é mais ampla e contém os resultados obtidos com molibdênio, ouro, tungstênio, urânio, vanádio, titânio

Tabela VII.8 Ensaios da pérola de bórax na presença de Mo, Au, W, U, V, Ti e Ce

Chama oxidante		Chama redutora		Metal
Quente	Fria	Quente	Fria	
1. Verde	Azul	Incolor	Vermelho-opaca ou marrom (1)	Cobre
2. Marrom amarelada	Amarela	Verde	Verde	Ferro
3. Amarela	Verde	Verde	Verde	Cromo
4. Violeta (ametista)	Ametista	Incolor	Incolor	Manganês
5. Azul	Azul	Azul	Azul	Cobalto
6. Violeta	Marrom avermelhada	Cinza	Cinza	Níquel
7. Amarela	Incolor	Marrom	Marrom	Molibdênio
8. Violeta róseo	Violeta róseo	Vermelha	Violeta	Ouro
9. Amarela	Incolor	Amarela	Marrom amarelada	Tungstênio (2)
10. Amarela	Amarelo-pálida	Verde	Verde-garrafa	Urânio
11. Amarela	Amarela esverdeada	Marrom	Verde-esmeralda	Vanádio
12. Amarela	Incolor	Cinza	Violeta-pálido	Titânio (3)
13. Vermelho-laranja	Incolor	Incolor	Incolor	Cério

e cério. Em alguns casos, o ensaio da pérola de bórax não é conclusivo, mas combinado com o ensaio da pérola de sal microcósmico, os elementos apropriados podem ser assinalados (veja notas, a seguir).

Notas da Tabela VII.8. 1. Vermelha brilhante na presença de traços de estanho.
2. Ensaio da pérola de sal microcósmico: chama redutora, fria — azul; vermelho-sangue, quando fundida com um traço de sulfato de ferro (II).
3. Ensaio da pérola de sal microcósmico: chama redutora, quente — amarela, fria — violeta, vermelho-sangue com um traço de sulfato de ferro (II).

VIII

CURSO SIMPLIFICADO DE ANÁLISE QUALITATIVA INORGÂNICA

VIII.1 INTRODUÇÃO. Em muitas escolas superiores não há tempo suficiente para um estudo completo da análise qualitativa inorgânica. Para tais instituições, recomenda-se o curso simplificado, descrito neste capítulo. Este curso pode ser completado em 24 a 48 horas dentro do tempo efetivo de trabalho no laboratório, desde que seja bem preparado e organizado. Também é recomendado para aqueles cujo interesse primordial não resida na química, mas que necessitam adquirir conhecimentos de análise qualitativa inorgânica.

Supõe-se que o estudante esteja familiarizado com as operações de laboratório descritas no capítulo II. Em primeiro lugar, devem ser estudadas as reações mais importantes de um número limitado de catíons e aníons; seguem-se os ensaios preliminares, ensaios para aníons em misturas e separação de catíons.

VIII.2 REAÇÕES DOS CATÍONS E ANÍONS. Para este curso, deve ser estudado somente um número selecionado de catíons e aníons e só suas reações mais importantes deverão ser realizadas no laboratório:

CATÍONS

Pb^{2+}	Seção **III.4**, reações 1, 5, 6, 7, 16a.
Hg_2^{2+}	Seção **III.5**, reações 1, 3, 10.
Ag^+	Seção **III.6**, reações 1, 5, 6, 12.
Hg^{2+}	Seção **III.8**, reações 1, 3, 6, 11.
Bi^{3+}	Seção **III.9**, reações 1, 2, 6, 7, 11.
Cu^{2+}	Seção **III.10**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 8, 14.
Cd^{2+}	Seção **III.11**, reações 1, 2, 4, 9.
As^{3+}	Seção **III.12**, reações 1, 2, 3.
As^{5+} (AsO_4^{3-})	Seção **III.13**, reações 1, 2, 3, 4.
Sb^{3+}	Seção **III.15**, reações 1, 2, 8.
Sn^{2+}	Seção **III.18**, reações 1, 2, 3.
Sn^{4+}	Seção **III.19**, reações 1, 3, 4.
Fe^{2+}	Seção **III.21**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9.
Fe^{3+}	Seção **III.22**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11.
Al^{3+}	Seção **III.23**, reações 1, 2, 3, 7, 11.

Cr^{3+}	Seção **III.24**, reações 1, 2, 4, 7a, 9(c).
Co^{2+}	Seção **III.26**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10(b).
Ni^{2+}	Seção **III.27**, reações 1, 2, 3, 6, 7, 8, 11(b).
Mn^{2+}	Seção **III.28**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 7, 11.
Zn^{2+}	Seção **III.29**, reações 1, 2, 3, 6, 8, 9, 13.
Ba^{2+}	Seção **III.31**, reações 1, 2, 3, 4, 6, 10.
Sr^{2+}	Seção **III.32**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 9.
Ca^{2+}	Seção **III.33**, reações 1, 2, 3, 5, 6, 7, 12.
Mg^{2+}	Seção **III.35**, reações 1, 2, 3, 5, 7, 8, 11.
K^{+}	Seção **III.36**, reações 1, 7.
Na^{+}	Seção **III.37**, reações 1, 4.
NH_4^{+}	Seção **III.38**, reações 1, 2, 7, 10.

ANÍONS

CO_3^{2-}	Seção **IV.2**, reações 1, 2.
HCO_3^{-}	Seção **IV.3**, reações 1, 2, 3.
SO_3^{2-}	Seção **IV.4**, reações 1, 2, 4, 5, 8, 9.
$S_2O_3^{2-}$	Seção **IV.5**, reações 1, 2, 3, 6, 8.
S^{2-}	Seção **IV,6**, reações 1, 2, 3, 5, 6.
NO_2^{-}	Seção **IV.7**, reações 1, 2, 7, 10.
SCN^{-}	Seção **IV.10**, reações 1, 2, 3, 6.
Cl^{-}	Seção **IV.14**, reações 1, 2, 3.
Br^{-}	Seção **IV.15**, reações 1, 2, 3, 5, 8.
I^{-}	Seção **IV.16**, reações 1, 2, 4, 7.
F^{-}	Seção **IV.17**, reações 1, 2, 6.
NO_3^{-}	Seção **IV.18**, reações 1, 2, 3, 4.
ClO_3^{-}	Seção **IV.19**, reações 1, 2, 3, 7, 10.
SO_4^{2-}	Seção **IV.24**, reações 1, 2, 5, 6.
PO_4^{3-}	Seção **IV.28**, reações 1, 3, 4, 5, 6.
CrO_4^{2-}	Seção **IV.33**, reações 1, 2, 3, 5, 6.
CH_3COO^{-}	Seção **IV.35**, reações 1, 2, 3, 4, 6.
$(COO)_2^{2-}$	Seção **IV.37**, reações 1, 2, 3, 4.

VIII.3 ANÁLISE SISTEMÁTICA. CONSIDERAÇÕES GERAIS. Neste curso simplificado de análise qualitativa, os estudantes devem procurar analisar as amostras dissolvidas, previamente fornecidas pelo professor. Considera-se, no presente capítulo, que a solução a ser analisada possa conter os íons discriminados na Seção **VIII.2.** Se houver necessidade de processar amostras sólidas, deve-se conduzir os ensaios preliminares e a dissolução das amostras de acordo com as Seções **V.1** a **V.3** e **V.5** a **V.7.** Em tais casos, os ensaios preliminares descritos na Seção **VIII.4** não necessitam ser repetidos, mas o estudante pode continuar com a Seção **VIII.5**, tendo sempre em mente os resultados dos ensaios preliminares.

A análise sistemática de uma solução deve ser iniciada pelos ensaios preliminares (Seção **VIII.4**), seguida de ensaios para aníons (Seção **VIII.5 — VIII.7**) e separação e identificação dos catíons presentes (Seção **VIII.8** e **VIII.9**). Alguns professores de análise qualitativa inorgânica preferem iniciar a análise pela separação dos catíons — neste caso, deve-se verificar a

presença de fosfato e fluoreto antes de tentar a separação dos catíons do grupo III.

Outros professores podem preferir não proceder a uma separação completa dos catíons e, sim, entregar ao estudante misturas separadas de composição desconhecida, contendo catíons de um único grupo analítico. Neste caso, a precipitação é realizada pelos reagentes específicos do grupo (ácido clorídrico, gás sulfídrico, amônia, sulfeto de amônio ou carbonato de amônio) e o precipitado é analisado pelas tabelas de separação de grupo, Tabelas V.12 a V.19, bem como V.23 a V.28, respectivamente, para cada grupo.

VIII.4 ENSAIOS PRELIMINARES PARA SOLUÇÕES. Estes ensaios necessitam de uma amostra de 0,5-1 ml e devem seguir a ordem abaixo.

I) **Observações gerais.** Os seguintes ensaios e observaçõs devem ser feitos na solução:

1. Observe a cor, odor e qualquer propriedade física especial.
2. Observe a reação ao papel de tornassol.
   a) A solução é neutra: estão ausentes os ácidos livres, bases livres, sais ácidos e sais que apresentem uma reação ácida ou alcalina, devido à hidrólise.
   b) A solução apresenta reação alcalina: isso pode ser devido a hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, carbonatos, sulfetos, hipocloritos e peróxidos de metais alcalinos etc.
   c) A solução apresenta reação ácida: pode ser causada por ácidos livres, sais ácidos, sais que produzem uma reação ácida, devido à hidrólise, ou uma solução de sais em ácidos.
3. Evapore a solução à secura e observe a cor e aspecto do resíduo.

Se não houver resíduo, apenas as substâncias voláteis podem estar presentes, tais como: dióxido de carbono, amônia, dióxido de enxofre, gás sulfídrico, ácido clorídrico, bromídrico e iodídrico, ácido fluorídrico, ácido nítrico ou sais de amônio.

II) **Coloração da chama.** Adicione 0,5 ml de ácido clorídrico concentrado a 0,5 ml da solução de teste. Leve um fio de platina *limpo* à ignição na chama não-luminosa de um bico de Bunsen e mergulhe o fio ainda quente na solução. Recoloque o fio de platina, com a pequena amostra nele aderida, na chama do bico de Bunsen e anote suas observações. Em caso de dúvida, repita o ensaio várias vezes. Confira suas observações com os resultados apresentados na Tabela VIII.1.

Tabela VIII.1 Coloração da chama

Observação	Inferência
Chama amarelo-dourada persistente	Na
Chama violeta ou lilás (cor carmesim através do vidro de azul de cobalto)	K
Chama vermelho-tijolo (vermelha amarelada)	Ca
Chama carmesim	Sr
Chama verde amarelada	Ba
Chama azul-pálida (fio lentamente corroído)	Pb, As, Sb, Bi, Cu

A chama do sódio mascara a de outros elementos como, por exemplo, a do potássio. As misturas podem ser detectadas rapidamente com um espectroscópio de visão direta. Um método mais simples é observar a chama através de duas espessuras de vidro de azul de cobalto, onde a coloração amarela devida ao sódio é mascarada ou absorvida; a coloração devida ao potássio aparece, então, carmesim.

III) **Ensaios para íons amônio.** Adicione 2-3 ml de hidróxido de sódio 2M a 0,5 ml da solução de teste. Leve a solução à ebulição, suavemente. O desprendimento da amônia é detectado por seu odor, sua ação sobre o papel de tornassol e sobre o papel de nitrato de mercúrio (I), indicando a presença do íon amônio.

A fim de evitar a necessidade de segurar o papel de teste (tornassol etc.) no vapor, pode-se usar o seguinte equipamento simples. Acopla-se ao tubo de ensaio uma rolha provida de um tubo largo (tendo, pelo menos, a metade do diâmetro do tubo de ensaio), com aproximadamente 5 cm de comprimento (Fig. V.1). O papel de teste pode então ficar suspenso no tubo, simplesmente dobrando-o ligeiramente sobre a extremidade superior do tubo de vidro. Este aparelho é recomendado para todas as reações, em escala macro, nas quais os gases liberados sejam identificados por meio de papéis de teste.

Nota. O hidróxido de sódio é uma substância perigosa por sua ação destrutiva sobre os olhos. Deve-se tomar todo cuidado para que o tubo de ensaio, contendo hidróxido de sódio quente, nunca fique voltado na direção do observador ou de pessoas próximas.

IV) **Teste para nitrato (ou nitrito).** Se foi detectada a presença de amônio, continue a ebulição até que a eliminação da amônia seja confirmada pelo papel de tornassol ou papel de nitrato de mercúrio (I); pode ser necessário adicionar mais 2-3 ml de solução de hidróxido de sódio. Adicione então zinco ou alumínio em pó ou liga de Devarda finamente pulverizada (Cu, 50%; Al, 45%; Zn, 5%) e aqueça suavemente a mistura. Remova a chama assim que se iniciar o desprendimento de hidrogênio e deixe que a redução se processe (a reação pode tornar-se mais enérgica com alumínio em pó e pode ser necessário esfriar com água corrente para reduzir sua atividade; alternativamente, pode-se usar lâmina fina de alumínio). Estando ausente o amônio, adicione zinco ou alumínio em pó ou liga de Devarda à mistura da reação III. Se houver desprendimento de amônia, comprovado por sua ação sobre o papel vermelho de tornassol ou papel de filtro umedecido com solução de nitrato de mercúrio (I), então, a presença de nitrato ou nitrito é indicada.

É preciso enfatizar que o ensaio do papel de nitrato de mercúrio (I) para amônia não é válido na presença de arsenitos. Estes são reduzidos a arsina, conforme as condições acima, que também escurece o papel de nitrato de mercúrio (I). Observações semelhantes aplicam-se ao ensaio de ácido tânico — nitrato de prata (Seção **III.38**, reação 7).

VIII.5 ENSAIOS PARA ANÍONS EM SOLUÇÃO. Os ensaios para aníons devem seguir a ordem abaixo:

1. **Ensaio para sulfato.** Adicione ácido clorídrico diluído a 2 ml da solução até torná-la ácida (papel de tornassol) e então adicione 2 ml em excesso.

Ferva por 1-2 minutos para eliminar completamente o dióxido de carbono e, finalmente, adicione 1 ml de solução de cloreto de bário. Um precipitado branco ($BaSO_4$) indica a presença de sulfato. Confirme pela reação 1 da Seção **IV.24** (redução do precipitado com carvão vegetal).

2. **Ensaio para agentes redutores.** Acidifique 2 ml da solução com ácido sulfúrico diluído e adicione mais 1 ml de excesso. Adicione 3-4 gotas de solução 0,004M de permanganato de potássio de um conta-gotas (preparada por diluição de 1 ml de $KMnO_4$ 0,02M para 5 ml). O descoramento do permanganato indica a presença de um ou mais dos seguintes aníons redutores: sulfito, tiossulfato, sulfeto, nitrito, brometo, iodeto e arsenito. Se não houver descoramento, aqueça e observe o resultado. Se o reagente for descorado somente por aquecimento, é indicada a presença de oxalato. Um ensaio negativo comprova a ausência dos aníons mencionados.

3. **Ensaio para agentes oxidantes.** Trate 2 ml da solução cautelosamente com 1 ml de ácido clorídrico concentrado e, a seguir, 2 ml do reagente cloreto de manganês (II). Uma coloração marrom (ou preta) indica a presença de nitrato, nitrito, clorato ou cromato. Se o ensaio for negativo, indica a ausência desses aníons oxidantes, com exceção de pequenas quantidades de nitratos e nitritos. Se aníons redutores forem detectados, este ensaio não é conclusivo.

Nota. O reagente é uma solução saturada de cloreto de manganês (II), $MnCl_2.4H_2O$, em ácido clorídrico concentrado. Sua ação depende de sua conversão, mesmo por oxidantes moderados, em íon pentacloromanganato (III), $[MnCl_5]^{2-}$, de coloração marrom-escura.

4. **Ensaios com nitrato de prata.** Os sulfetos e sulfitos interferem nos ensaios com nitrato de prata, devendo, portanto, ser removidos como se segue: acidifique 10 ml da solução com ácido acético diluído (use papel de tornassol): ferva suavemente num frasco cônico (Erlenmeyer) ou numa cápsula de porcelana, dentro da capela, para eliminar o gás sulfídrico ou o dióxido de enxofre (3-5 minutos). É importante que a solução permaneça ácida. Filtre, se necessário, e deixe esfriar. Se o volume foi muito reduzido, adicione água para restabelecer o volume original. Processe, então, as operações descritas na Tabela VIII.2, quando vários aníons podem ser separados e/ou identificados.

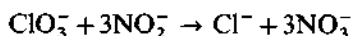
Tabela VIII.2 Separação de certos aníons pelo $AgNO_3$. Acidifique 10 ml da solução com ácido acético diluído (use papel de tornassol). Numa pequena proveta graduada, determine o volume da solução acidificada, adicione um décimo do volume de HNO_3 concentrado e agite por 30 segundos. Adicione, então, com agitação, a solução de nitrato de prata até que a precipitação seja completa. Aqueça até o ponto de ebulição, deixe o precipitado decantar, esfrie e filtre. Lave o precipitado com 2-3 ml de ácido nítrico M (1).

Resíduo	Filtrado
AgCl, branco. AgBr, amarelo-pálido. AgI, amarelo.	Adicione 1 ml de $AgNO_3$ e solução de $NaNO_2$ a 5% (preparado a partir do sólido reagente analítico), gota a gota, com agitação, até a precipitação completa. Caso não haja formação de precipitado, não adicione mais que 0,5 ml de $NaNO_2$. Filtre, se necessário, e lave com 2-3 ml de ácido nítrico 2M (2).

Tabela VIII.2 Separação de certos aníons pelo $AgNO_3$ (continuação)

Resíduo	**Filtrado**	
AgCl derivado de $AgClO_3$.	Adicione solução de NaOH, gota a gota (use um conta-gotas), com agitação violenta, até se tornar neutra ao papel de tornassol (3); então, adicione 0,5 ml de ácido acético diluído e a seguir 1 ml de solução de $AgNO_3$ e aqueça aproximadamente a 80°C (4). Se houver formação permanente de precipitado, adicione mais $AgNO_3$ até a precipitação completa. Filtre e lave com água quente.	
	Resíduo (5)	**Filtrado**
	Ag_3PO_4, amarelo. Ag_3AsO_4, vermelho-marrom. Ag_3AsO_3, amarelo. $Ag_2(COO)_2$, branco.	Rejeite.

Notas da Tabela VIII.2. 1. O $AgNO_3$ precipita só o AgCl, AgBr e AgI, a partir de uma solução diluída de ácido nítrico, sendo que os outros sais de prata são solúveis.
2. A solução de $NaNO_2$ reduz os cloratos a cloretos, que são precipitados como AgCl em solução de $AgNO_3$:

$$ClO_3^- + 3NO_2^- \rightarrow Cl^- + 3NO_3^-$$

Em soluções fracamente ácidas com ácido acético, os fosfatos, arseniatos, arsenitos e oxalatos são precipitados pela solução de $AgNO_3$.
3. É necessário que a solução seja neutra ao tornassol ou, no máximo, com ligeira tendência para alcalina: esta tendência será controlada por uma opalescência marrom muito suave (devida ao Ag_2O), obtida por agitação. Se houver separação de muito óxido de prata, a redissolução será difícil.
4. O acetato de prata é solúvel em água quente, permanecendo em solução.
5. Estando presente o cromato (solução amarela ou laranja), ele será reduzido pelo $NaNO_2$ e precipitará aqui como hidróxido de cromo (III) verde. O cromato é rapidamente detectável na solução da seguinte maneira: acidifique (digamos, 2 ml) com HNO_3 diluído a frio, adicione 1 ml de álcool amílico e 0,5 ml de H_2O_2 a 3% e agite. Uma coloração azul (pentóxido de cromo) na fase orgânica confirma a presença de cromato.

Se houver suspeita da presença de uma mistura de halogenetos ou de fosfatos, arseniatos ou arsenitos, utilize a Tabela V.30 ou V.31 da Seção **V.18**. Os ensaios confirmatórios para os aníons individuais estão relacionados na Seção **V.19**. As reações com nitrato de prata servem como um guia para identificar um grupo de aníons e a tabela deve ser interpretada de acordo com as observações feitas nos ensaios preliminares. Os arsenitos, arseniatos e cromatos serão encontrados na análise de catíons (Seções **V.12** e **V.14**).

5. **Ensaio com solução de cloreto de cálcio.** Para os ensaios 5 e 6, requer-se uma solução praticamente neutra, obtida assim: transfira 4-5 ml da solução para uma cápsula de porcelana e alcalinize fracamente com ácido nítrico diluído (use papel de tornassol). Leve à ebulição por 3-4 minutos e deixe es-

friar; adicione então uma solução diluída de amônia até torná-la alcalina; [1] ferva suavemente, por 1 minuto, a fim de eliminar qualquer excesso considerável de amônia. Divida a solução em duas partes iguais e reserve uma delas para o ensaio 6.

Adicione solução de $CaCl_2$ (em igual volume ao da solução) e um pouco de ácido acético diluído e deixe em repouso. Um precipitado branco indica a presença de oxalato ou fluoreto ou de ambos. Filtre o precipitado e dissolva-o, colocando um pouco de ácido sulfúrico diluído no filtro. Trate o filtrado quente com algumas gotas de solução de permanganato de potássio. Se houver redução de permanganato, o oxalato encontra-se presente.

6. **Ensaio com solução de cloreto de ferro (III).** [2] Trate a outra parte da solução "neutra" proveniente da reação 5 com solução aquosa de cloreto de ferro (III).

Coloração vermelho-púrpura indica tiossulfato.

Coloração vermelho-parda, formando um precipitado marrom por diluição e ebulição, indica acetato.

Precipitado branco amarelado indica fosfato.

Coloração vermelho-sangue, que se descora pela ação do cloreto de mercúrio (II), indica tiocianato.

VIII.6 ENSAIOS CONFIRMATÓRIOS PARA ANÍONS. Os ensaios da seção anterior irão indicar os aníons presentes. De um modo geral, deveriam ser comprovados por, no mínimo, um ensaio confirmatório distinto. Recomendam-se os abaixo relacionados. Os detalhes experimentais completos serão encontrados no capítulo IV, em reações dos aníons, cujas referências serão abreviadas da seguinte maneira: assim (**IV.2**, 7) deverá ser interpretado como Seção **IV.2**, reação 7. Supõe-se, naturalmente, que os ácidos interferentes estejam ausentes ou tenham sido eliminados, como descrito na Seção **VIII.7**.

Cloreto. Aqueça o sólido com H_2SO_4 concentrado e MnO_2; desprendimento de Cl_2 (avermelha e, em seguida, descora o papel de tornassol; torna azul o papel de KI — goma de amido) (**VI.14**, 2).

Brometo. Aqueça o sólido com H_2SO_4 concentrado e MnO_2; desprendimento de Br_2 (**IV.15**, 2) ou ensaio de água de cloro (ou uma solução equivalente de NaOCl e HCl diluído) e CCl_4; coloração marrom da camada de CCl_4 (**IV.15**, 5).

Iodeto. Ensaio de água de cloro (solução de NaOCl e ácido clorídrico diluído) e CCl_4; coloração violeta da camada de CCl_4 (**IV.16**, 4).

Fluoreto. Ensaio de tetrafluoreto de silício (aqueça com ácido sulfúrico concentrado num tubo de ensaio) (**IV.17**, 1); reação 8 em **VII.16**; ensaio de zircônio — alizarina-S (**IV.17**, 6).

---

1. Se ocorrer a formação de um precipitado durante a neutralização da solução, isso indica a presença de sulfetos de arsênio, antimônio e estanho e, possivelmente, sais de bases anfóteras (chumbo, estanho, alumínio, zinco). Este precipitado deve ser filtrado e rejeitado.

2. Os reagentes de bancada geralmente contêm um excesso de ácido livre, adicionado durante sua preparação, para produzir uma solução límpida. Isso pode evitar a precipitação do acetato básico por ebulição. Recomenda-se, portanto, adicionar gota a gota uma solução diluída de NH_3 à solução de $FeCl_3$ até a formação de um leve precipitado permanente; este precipitado é filtrado e rejeitado. O filtrado pode ser considerado uma solução neutra de $FeCl_3$.

Nitrito. Ensaio do anel marrom com ácido acético diluído ou H_2SO_4 diluído (**IV.7,** 2) ou ensaio de tiouréia (**IV.7,** 9).

Nitrato. Ensaio do anel marrom com H_2SO_4 concentrado (**IV.18**, 3), se brometos, iodetos e nitritos estiverem ausentes.

Sulfeto. H_2SO_4 diluído sobre o sólido e ação do H_2S sobre o papel de acetato de chumbo ou cádmio (**IV.6,** 1).

Sulfito. H_2SO_4 diluído sobre o sólido, odor de SO_2 e ação do SO_2 sobre o papel de $K_2Cr_2O_7$ (**IV.4**, 1) ou sobre uma solução de fucsina (**IV.4**, 9); ensaio de água de $Br_2 - BaCl_2$ (**IV.4,** 2).

Tiossulfato. H_2SO_4 diluído sobre o sólido e desprendimento de SO_2 (papel de $K_2Cr_2O_7$ ou ensaio de solução de fucsina) e enxofre (**IV.5,** 1).

Sulfato. Os ensaios com solução de $BaCl_2$ e HCl diluído são bastante conclusivos. Uma confirmação adicional é obtida pela redução do precipitado ($BaSO_4$) sobre carvão vegetal a sulfeto (teste este último com solução de acetato de chumbo) (**IV.24**, 1).

Carbonato. Ação do H_2SO_4 diluído sobre o sólido e ensaio da água de cal (**IV.2,** 1).

Hipoclorito. Ação do HCl diluído e teste para Cl_2 desprendido (**IV.13, 4**).

Clorato. Ensaio de $AgNO_3 - NaNO_2$ (**IV.19,** 3).

Cromato. Ensaio de peróxido de hidrogênio com álcool amílico como solvente orgânico (**IV.33**, 4).

Arsenito. Precipitação imediata de As_2S_3 em HCl diluído (**III.12, 1**) e ausência de precipitado com o reagente $Mg(NO_3)_2$ (**III.12**, 3).

Arseniato. Ação do H_2S numa solução ácida (**III.13**, 1). Ensaio da solução de $AgNO_3$ em solução diluída de ácido acético (**III.13**, 2) e do reagente $Mg(NO_3)_2$ (**III.13**, 3).

Fosfato. Ensaio de molibdato de amônio (temperatura não superior a 40°C) (**IV.28**, 4).

Cianeto. Ensaio do azul-da-prússia (**IV.8**, 4) ou do sulfeto de amônio (**V.18**, 9).

Tiocianato. Ensaio da solução de cloreto de ferro (III): descora, devido a soluções de $HgCl_2$ ou NaF, mas não pelo HCl (**IV.10,** 6).

Acetato. Ação do etanol ou do álcool *n*-butílico e H_2SO_4 concentrado (**IV.35**, 3) ou do índigo (**IV.35**, 9), usando um tubo de ensaio comum ou um tubo de calcinação.

Oxalato. O ensaio com $CaCl_2$ e descoramento da solução acidificada de $KMnO_4$ a cerca de 70° é suficientemente conclusivo (**IV.37**, 3, 4).

VIII.7 ENSAIOS ESPECIAIS PARA MISTURAS DE ANIONS. Os ensaios descritos nesta seção são recomendados até mesmo para principiantes, visto que a química neles envolvida é de grande valor educativo. Os ensaios serão descritos de forma simplificada; detalhes completos serão encontrados no capítulo IV.

Os ensaios devem ser realizados na ordem indicada abaixo.

1. **Carbonato na presença de sulfito.** Os sulfitos, submetidos ao tratamento com ácido sulfúrico diluído, liberam dióxido de enxofre que, como o dióxido de carbono, produz turbidez com a água de cal ou de barita. O ensaio de dicromato para sulfitos não é, entretanto, influenciado pela presença de carbonatos. Para detectar os carbonatos na presença de sulfitos, trate a mistura sólida com ácido sulfúrico diluído e passe os gases desprendidos por

um pequeno frasco lavador ou tubo de ebulição, contendo solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico diluído. A solução torna-se verde e, ao mesmo tempo, o dióxido de enxofre será completamente removido; o gás residual é, então, testado em água de cal, normalmente.

Um procedimento alternativo é adicionar dicromato de potássio pulverizado à mistura e, então, aquecê-la com ácido sulfúrico diluído; o gás desprendido é borbulhado em águá de cal.

O método acima pode, naturalmente, ser aplicado na presença de tiossulfatos.

2. **Nitrato na presença de nitrito.** O nitrito é rapidamente identificado na presença de um nitrato por tratamento com ácido mineral diluído, iodeto de potássio e goma de amido (ou iodeto de potássio – papel de amido) ou por meio do ensaio de tiouréia. Contudo, o nitrato não pode ser detectado na presença de nitrito, pois este último forma o anel marrom com solução de sulfato de ferro (II) e ácido sulfúrico diluído. O nitrito é, portanto, decomposto inicialmente por um dos seguintes métodos:

I) Fervendo com solução de cloreto de amônio até cessar a efervescência.[1]

II) Aquecendo com uréia e ácido sulfúrico diluído até cessar o desprendimento do gás.[2]

III) Adicionando um pouco de ácido sulfâmico à solução.

O último é provavelmente o método mais simples e eficiente para a remoção de nitritos em solução aquosa.

O ensaio do anel marrom para nitratos pode, então, ser aplicado.

3. **Nitrato na presença de brometo e iodeto.** O ensaio do anel marrom para nitratos não pode ser aplicado na presença de brometos e iodetos, pois o desprendimento de halogênio livre com ácido sulfúrico concentrado irá obscurecer o anel marrom, devido ao nitrato. A solução, portanto, deverá ser levada à ebulição com hidróxido de sódio até que os sais de amônio, caso estejam presentes, sejam completamente decompostos, sendo então esfriada a solução. Adicione, então, liga de Devarda pulverizada ou alumínio ou zinco em pó e aqueça suavemente a mistura. O desprendimento de amônia, detectada por seu odor, sua ação sobre o papel de tornassol vermelho e sobre o papel de nitrato de mercúrio (I) (veja Seção **III.38**, reação 1), indica a presença de um nitrato.

Um método alternativo é a remoção dos halogenetos por precipitação com uma solução quase saturada de sulfato de prata (isento de nitrato) e qualquer excesso desta última com solução de carbonato de sódio; testa-se, então, no filtrado, a presença de nitratos, da maneira usual (veja Seção **IV.45**, 3).

4. **Nitrato na presença de clorato.** Este interfere no ensaio do anel marrom (cf. Seção **IV.19**, reação 1). O nitrato é reduzido a amônia, como descrito acima; ao mesmo tempo, o clorato é reduzido a cloreto, que pode ser testado com uma solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

Estando originalmente presentes os cloretos, estes podem ser removidos por adição de uma solução saturada de sulfato de prata.

---

1. e 2. Traços de nitrato sempre se formam nesta reação.

5. **Cloreto na presença de brometo e iodeto.** Este procedimento envolve a remoção do brometo e iodeto com persulfato de potássio ou amônio na presença de ácido sulfúrico diluído. Os halogênios livres são liberados e podem ser eliminados seja por evaporação simples (pode ser necessário adicionar água para manter o volume original) ou por evaporação a cerca de 80°C numa corrente de ar.

Adicione persulfato de potássio ou amônio sólido à solução contendo a mistura de halogenetos num frasco cônico; acidifique fortemente com ácido sulfúrico diluído; aqueça o frasco aproximadamente a 80°C e aspire o ar com auxílio de uma bomba de filtro (veja Fig. IV.2, na Seção **IV.45**, 5), até que a solução se torne incolor. Adicione mais persulfato sólido ou água, se for necessário. Teste o líquido residual incolor para cloreto com solução de nitrato de prata e ácido nítrico diluído.

6. **Cloreto na presença de iodeto (brometo ausente).** Acidifique a solução com ácido nítrico diluído, adicione um excesso de solução de nitrato de prata e filtre; rejeite o filtrado. Lave o precipitado com solução de amônia diluída e recolha as águas de lavagem. Adicione ácido nítrico diluído às águas de lavagem; um precipitado branco de cloreto de prata indica a presença de cloreto.

A separação é fundamentada na solubilidade do cloreto de prata em solução de amônia diluída e na insolubilidade quase total do iodeto de prata nesse reagente.

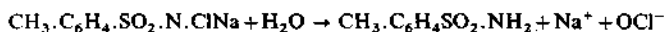
7. **Cloreto na presença de brometo (iodeto ausente).** Acidifique a solução com ácido nítrico diluído e adicione um volume igual de ácido nítrico concentrado. Ferva por 5 minutos ou até que todo o bromo tenha se desprendido; então, adicione solução de nitrato de prata. Um precipitado branco indica a presença de cloreto.

8. **Brometo e iodeto na presença um do outro.** A presença de cloreto não interfere nas reações descritas a seguir. Acidifique a solução com ácido sulfúrico diluído e adicione 1-2 ml de tetracloreto de carbono; adicione 1-2 gotas de solução diluída de hipoclorito de sódio [1] (de preferência com conta-gotas) e agite; uma coloração violeta na camada de tetracloreto de carbono indica presença de iodeto. Continue a adição da solução de hipoclorito, gota a gota, para oxidar o iodo a iodato (incolor), agitando após cada adição. A coloração violeta desaparecerá e haverá a formação de uma coloração vermelha pardacenta na camada do tetracloreto de carbono, devida ao bromo dissolvido (ou ao cloreto de bromo, BrCl), caso o brometo esteja presente. Se só o iodeto estiver presente, a solução ficará incolor após o desaparecimento da coloração violeta.

9. **Fosfato na presença de arseniato.** Ambos, arseniato e fosfato, formam um precipitado amarelo por aquecimento com solução de molibdato de amônio e ácido nítrico; o último por aquecimento suave (não acima de 40°C)

---

1. O uso da solução diluída de hipoclorito de sódio e ácido diluído é preferível à água de cloro. Pode-se utilizar, alternativamente, uma solução 0,05M de cloramina-T (14,1 g ℓ^{-1}) que é uma fonte de ácido hipocloroso (e, portanto, de cloro):

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.N.ClNa + H_2O \rightarrow CH_3.C_6H_4SO_2.NH_2 + Na^+ + OCl^-$$

e o primeiro por ebulição. Também ambos os aníons formam um precipitado branco com o reagente nitrato de magnésio (ou com mistura magnesiana). Devemos também lembrar que, com referência à precipitação do grupo II, os arseniatos só se precipitam lentamente por causa do gás sulfídrico em solução ácida diluída.

Acidifique a solução com ácido clorídrico diluído, trate com dióxido de enxofre para reduzir o arseniato a arsenito, para eliminar o excesso de dióxido de enxofre por ebulição (teste com papel de dicromato de potássio) e passe gás sulfídrico na solução para precipitar o arsênio como sulfeto de arsênio (III): continue passando gás sulfídrico até que não haja mais formação de precipitado. Filtre, ferva para eliminar o gás sulfídrico e teste o filtrado para fosfato pelo ensaio de molibdato de amônio ou com o reagente nitrato de magnésio.

Um método alternativo para a eliminação do arseniato é o seguinte: acidifique a solução com ácido clorídrico diluído e então adicione um quarto do volume de ácido clorídrico concentrado (sendo 10 ml o volume total). Adicione 0,5 ml de uma solução de iodeto de amônio a 10%, ferva e passe gás sulfídrico através da solução em ebulição até sua precipitação completa (5-10 minutos). Separe por filtração o sulfeto de arsênio (III) e elimine o gás sulfídrico do filtrado por ebulição. Adicione solução de amônia diluída até reação alcalina e um excesso do reagente nitrato de magnésio (ou mistura magnesiana). Um precipitado branco indica a presença de fosfato.

Se o precipitado branco de fosfato de amônio e magnésio for lavado com um pouco de água e então tratado no papel de filtro com solução de nitrato de prata contendo algumas gotas de ácido acético diluído, aparece uma coloração amarela devido ao fosfato de prata. Entretanto, uma reação semelhante do precipitado branco, produzido pela ação do reagente nitrato de magnésio com uma mistura de fosfato e arseniato, forma uma coloração vermelha pardacenta sobre o precipitado branco, devido à formação de arseniato de prata.

Deve-se assinalar que se o arsenito também estiver presente, pode ser facilmente detectado no filtrado obtido pelo tratamento da mistura original de arseniato, fosfato e arsenito com o reagente nitrato de magnésio; após acidificar com ácido clorídrico 2M e passar gás sulfídrico, forma-se imediatamente um precipitado amarelo de sulfeto de arsênio (III).

VIII.8 SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS CATÍONS EM SOLUÇÃO. Os ensaios preliminares e os para aníons podem ter indicado a presença de certos elementos (por exemplo, As, Cr, Mn), que são normalmente identificados como catíons. Estes dados devem ser sempre considerados, quando se deseja processar uma separação e identificação dos catíons.

Antes de expor o esquema geral para a separação dos catíons em grupos, o estudante deve observar as seguintes normas:

1. A análise não deve ser feita com grandes quantidades de substâncias, pois isso consumirá muito tempo na filtração dos precipitados e podem ocorrer dificuldades com a lavagem e dissolução dos mesmos. Recomenda-se, portanto, utilizar amostras de 5-20 ml. Com um pouco de experiência, e a partir do tamanho relativo dos precipitados, o estudante estará capacitado para avaliar as quantidades relativas dos vários componentes presentes na mistura.

2. Antes de mais nada, os ensaios devem ser conduzidos na ordem prevista. Um reagente do grupo deverá separar seu grupo especial daqueles que o seguem e não dos que o precedem. Desta forma, o gás sulfídrico na presença de ácido clorídrico 0,3M separa o grupo II dos grupos III.A, III.B, IV e V, mas não separa o grupo II do grupo I. É muito importante, portanto, que um grupo seja completamente precipitado, antes de iniciar a precipitação do grupo seguinte, caso contrário, o precipitado do grupo será contaminado por metais dos grupos precedentes e serão obtidos resultados incorretos.

A separação dos catíons em grupos deve ser conduzida de acordo com a Tabela VIII.3. As separações dentro dos grupos individuais devem ser realizadas conforme as instruções fornecidas pelas tabelas de separação de grupo no capítulo V, para as quais encontramos referências na Tabela VIII.3. As observações que acompanham a tabela contêm muitas informações úteis e devem ser lidas *antes* de tentar a separação em grupos.

Tabela VIII.3 Separação dos catíons em grupos (estão ausentes os aníons de ácidos orgânicos, fluoreto e fosfato). Adicione algumas gotas de HCl diluído à solução fria. Se houver formação de um precipitado, continue adicionando HCl diluído até que não haja mais formação de precipitado. Filtre (1) e lave o precipitado com um pouco de água: adicione as águas de lavagem ao filtrado (2).

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="4">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="7">O precipitado pode conter: $PbCl_2$, branco, AgCl, branco, Hg_2Cl_2, branco. Grupo I presente. Examine pela Tabela V.13 de separação de grupo (Seção V.9).</td><td colspan="4">Não deve mais precipitar por adição de algumas gotas de HCl diluído. Adicione 1 ml de solução de H_2O_2 a 3% (3). Ajuste a concentração de HCl para 0,3M (4). Ferva e passe H_2S através da solução até a precipitação completa (5). Filtre e lave (6).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="3">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="5">O precipitado pode conter: HgS, preto, PbS, preto, Bi_2S_3, preto ou marrom-escuro, CdS, amarelo, CuS, preto, SnS_2, amarelo, Sb_2S_3, laranja, As_2S_3, amarelo. Grupos</td><td colspan="3">Teste uma pequena porção com H_2S para assegurar que a precipitação do grupo II seja completa. Por ebulição, reduza o volume para 10 ml numa cápsula de porcelana e assegure-se que todo o H_2S foi eliminado (ensaio com papel de acetato de chumbo). Adicione 1-2 ml de HNO_3 concentrado e ferva para oxidar Fe (II) presente a Fe (III) (7). Adicione 1-2 g de NH_4Cl sólido, ferva, alcalinize com solução diluída de NH_3 e, então, 1 ml de excesso; leve à ebulição por 1 minuto e filtre imediatamente. Lave (8).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">O precipitado pode conter: $Fe(OH)_3$, marrom avermelhado, $Cr(OH)_3$, verde, $Al(OH)_3$, branco, $MnO_2.xH_2O$,</td><td colspan="2">Adicione 2-3 ml de solução diluída de NH_3, aqueça, passe H_2S (sob "pressão") por 1 minuto. Filtre (9) e lave (10).</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>O precipitado pode conter: CoS, preto, NiS, preto, MnS, rosa,</td><td>Não deve apresentar mais precipitado com H_2S (9). Transfira para uma cápsula de porcelana e acidifique com ácido acético diluído (11). Evapore até formar uma massa pastosa (CAPELA), deixe esfriar, adicione 2-3 ml de HNO_3 concentrado, o suficiente para lavar as partículas aderentes às pa-</td></tr>
</table>

Tabela VIII.3 Separação dos catíons em grupos (estão ausentes os aníons de ácidos orgânicos, fluoreto e fosfato) (continuação)

II.A e II.B presentes. Examine pelas Tabelas V.14 a V.19 de separação de grupo (Seções **V.10** a **V.12**).	marrom. Grupo III.A presente. Examine pela Tabela V.23 de separação de grupo (Seção **V.14**).	ZnS, branco. Grupo III.B presente. Examine pelas Tabelas V.24 ou V.25 de separação de grupo (Seção **V.15**).	redes para o centro da cápsula, e aqueça cautelosamente até a secura. Aqueça então mais fortemente até que não haja mais desprendimento de fumaças (12). Esfrie. Adicione 3 ml de HCl diluído e 10 ml de água: aqueça e agite com bastão de vidro para dissolver os sais. Filtre, se necessário. Adicione 0,25 g de NH_4Cl sólido (ou 2,5 ml de solução de NH_4Cl a 10%), alcalinize com solução concentrada de NH_3 e então adicione, com agitação, solução de $(NH_4)_2CO_3$ em ligeiro excesso. Mantenha e agite a mistura em banho-maria a 50-60°C por 3-5 minutos (13). Filtre e lave com um pouco de água quente.

Resíduo	**Filtrado**
O precipitado pode conter: $BaCO_3$, branco, $SrCO_3$, branco, $CaCO_3$, branco. Grupo IV presente. Examine pelas Tabelas V.26 ou V.27 de separação de grupo (Seção **V.16**).	Pode conter Mg^{2+}, Na^+ e K^+ (14). Evapore até formar uma pasta numa cápsula de porcelana (CAPELA), adicione 2 ml de HNO_3 concentrado, evapore cautelosamente até a secura e, então, aqueça até cessar o desprendimento de fumaças brancas. Resíduo branco. Grupo V presente. Examine pela Tabela V.28 de separação de grupo (Seção **V.17**).

Notas da Tabela VIII.3. Esta tabela e estas notas são dirigidas aos principiantes, e, em conseqüência, as várias operações são mais minuciosas que as da Tabela V.12 (Seção **V.8**).

1. Se a solução contém íons cloreto, é evidente que não estão presentes sais de prata ou mercúrio (I). Estando presente o chumbo, a solução pode permanecer límpida enquanto aquecida, mas o $PbCl_2$ se deposita assim que a solução for esfriada, devido à baixa solubilidade do sal em água fria. O chumbo pode ser encontrado no grupo II, mesmo se não for precipitado no grupo I.

2. Em separações de grupo, é aconselhável lavar um precipitado com um pequeno volume da solução de lavagem adequada e adicionar as águas de lavagem ao filtrado. No presente caso, pode-se utilizar água fria ou HCl a

frio muito diluído (digamos 0,5M). O reagente precipitante, diluído de 10 a 100 vezes, é normalmente um líquido de lavagem apropriado. Instruções mais específicas para a lavagem de precipitados serão omitidas nesta tabela.
3. A solução de H_2O_2 é adicionada para oxidar o Sn^{2+} a Sn^{4+}, conduzindo assim à precipitação de SnS_2 em vez do precipitado de SnS, um tanto gelatinoso. O excesso de H_2O_2 deve ser decomposto por ebulição antes de passar o H_2S, caso contrário, poderia haver alguma precipitação de S. A subseqüente separação dos grupos II.A e II.B, por meio de uma solução aquosa de KOH, torna-se mais completa, pois o SnS_2 dissolve-se inteiramente, enquanto o SnS dissolve-se apenas parcialmente em solução aquosa de KOH.

Se se pretende utilizar o polissulfeto de amônio na separação dos grupos II.A e II.B, não é essencial a adição de H_2O_2, visto que o $(NH_4)_2S_x$ oxidará o SnS a SnS_2 e este último se dissolve, formando o tioestanato, $(NH_4)_2SnS_3$.
4. É importante que a concentração de HCl seja aproximadamente exata (isto é, 0,3M), antes de borbulhar H_2S; concentrações mais altas do ácido provocariam uma precipitação incompleta do chumbo, cádmio e estanho (II). Se a acidez for muito baixa, pode precipitar os sulfetos do grupo III.B (NiS, CoS e ZnS).

Um dos dois métodos abaixo pode ser utilizado para ajustar a concentração do ácido.

a) Concentre a solução (se necessário) a um volume de 10-15 ml e esfrie. Adicione solução concentrada de amônia, gota a gota, com um conta-gotas (o conta-gotas comercial de uso medicinal é satisfatório), com agitação constante, até alcalinizá-la. Adicione HCl diluído, gota a gota (use um conta-gotas), até acidificá-la (use papel de tornassol). Adicione, então, 2,0 ml de HCl 3M (medidos numa proveta ou bureta graduada) e dilua para 20 ml com água destilada.

b) Um método alternativo utiliza o indicador violeta de metila (solução aquosa a 0,1% ou, melhor, o papel indicador comercial ou preparado). A tabela seguinte dá a coloração do indicador em várias concentrações de ácido.

Concentração de ácido	*p*H	Indicador violeta de metila
Neutra ou alcalina	7+	Violeta
0,1M HCl	1,0	Azul
0,25M HCl	0,6	Verde azulado
0,33M HCl	0,5	Verde amarelado
0,5M HCl	0,3	Amarelo

Adicione 1 gota de solução do indicador violeta de metila e HCl diluído ou solução diluída de NH_3 (conforme a necessidade), gota a gota e com agitação constante, até que a solução se apresente amarela esverdeada; a coloração azul esverdeada está próxima, porém não suficientemente ácida, contudo, é aceitável para a maioria das análises. (Se se dispuser do papel indicador, deve-se testar as gotículas da solução sobre diversas áreas do papel.) Recomenda-se que uma solução de comparação contendo, digamos, 10 ml de HCl 0,3M e 1 gota do indicador, seja recém-preparada; isto facilitará o ajuste correto da acidez. Um padrão mais satisfatório é uma solução-tampão, preparada pela mistura de 5 ml de acetato de sódio 1M, 5 ml de HCl 2M e 5 ml de água; este tampão tem um *p*H de 0,5.

5. Para passar H_2S na solução, esta deve ser colocada num pequeno frasco cônico (com capacidade para 50 ml) ou num tubo de ebulição, empregando-se o método de "pressão" descrito na Seção **II.3**, 7. Aqueça a solução, quase à ebulição, e passe H_2S, agitando lentamente o frasco com um movimento rotatório até a precipitação completa. Esta se torna evidente, quando o borbulhamento parar por completo ou for reduzido a uma velocidade muito baixa de 1-2 bolhas por minuto. Normalmente, a saturação ocorre em 2-5 minutos. O melhor método para determinar se a saturação está completa é filtrar parte da solução e testar o filtrado com H_2S. A produção de um precipitado ou suspensão de enxofre, de cor branca, indica a presença de um agente oxidante.

Estando presente um agente oxidante, por exemplo, íons permanganato, dicromato ou ferro (III), como evidenciado pela separação gradual de um precipitado branco e fino de enxofre e/ou por uma mudança na coloração da solução, passa-se SO_2 na solução quente até que a redução seja completa e, a seguir, leva-se à ebulição para eliminar o excesso de SO_2 (teste com papel de $K_2Cr_2O_7$) e finalmente passa-se H_2S. Os arseniatos, em especial, são precipitados lentamente pelo H_2S; portanto, são reduzidos pelo SO_2 a arsenitos e, então, precipitados como As_2S_3 pelo H_2S, tendo-se o cuidado de remover previamente o excesso de SO_2, a fim de evitar uma interação deste último com H_2S e a conseqüente separação de S. Os íons estanho (IV) podem ser reduzidos muito fracamente a estanho (II) por este tratamento; a quantidade desta redução, no entanto, é tão pequena que pode ser considerada desprezível. A solução ou substância original deve ser testada quanto à valência do arsênio.

A objeção ao uso de SO_2 refere-se à possibilidade de formação de ácido sulfúrico, principalmente por ebulição, e isto pode precipitar em parte o Pb, Sr e Ba como sulfatos. Qualquer precipitado formado neste processo deveria, portanto, ser testado quanto à presença destes catíons: o $PbSO_4$ é solúvel em solução de acetato de amônio.

Um procedimento alternativo a ser considerado quando arseniatos estão presentes, pois estes não apresentam as desvantagens associadas ao emprego de SO_2, e que talvez seja mais prático, consiste em adicionar 2-3 ml de HCl concentrado e 0,5 ml de uma solução de NH_4I a 10%. O arseniato é, assim, reduzido a arsenito e, por saturação da solução quente com H_2S sob "pressão", o arsênio é completamente precipitado como As_2S_3. Esta redução pode ser realizada após a precipitação dos sulfetos dos outros elementos, na presença de HCl 0,3M.

6. O líquido de lavagem é preparado dissolvendo 0,5 g de NH_4NO_3 em 10 ml de água e tratando esta solução com H_2S; cerca de 5 ml serão suficientes para a lavagem. O líquido de lavagem deve conter H_2S, a fim de impedir a oxidação de sulfito umedecido a sulfato.

7. Se o ferro estava originalmente presente como ferro (III), será reduzido pelo H_2S a ferro (II). Deve ser oxidado ao estado trivalente (1-2 ml de água de Br_2 saturada), a fim de assegurar uma precipitação completa com NH_4Cl e solução diluída de NH_3. A solução original deve ser testada para verificar se o ferro está presente como Fe^{2+} ou Fe^{3+}.

8. A lavagem pode ser feita com um pouco de água quente ou, melhor, com solução de NH_4NO_3 a 2%.

9. Se o filtrado for marrom ou escuro, o Ni pode estar presente. A solução escura contém NiS coloidal, que passa através do papel de filtro. Ela pode ser acidificada com ácido acético e levada à ebulição até a coagulação do NiS: este pode ser adicionado ao precipitado do grupo III.B ou testado isoladamente para Ni. Como regra geral, a adição de papel de filtro macerado (por exemplo, sob a forma de uma porção de acelerador de filtração Whatman ou tablete isento de cinzas) à suspensão, antes da filtração, produzirá um filtrado claro ou incolor.
10. O líquido de lavagem pode ser uma solução de NH_4Cl a 1%, contendo 1% por volume de solução de sulfeto de amônio. A oxidação dos sulfetos úmidos a sulfatos solúveis será assim, consideravelmente, diminuída.
11. O filtrado deverá ser imediatamente acidificado e concentrado para remover o H_2S. A solução de sulfeto de amônio, por exposição ao ar, oxida-se lentamente a sulfato de amônio, podendo então precipitar íons bário ou estrôncio presentes como $BaSO_4$ e $SrSO_4$. Outra razão para acidificar o filtrado do grupo III.B é evitar a absorção de CO_2 do ar e a respectiva formação de íons carbonato; estes também precipitariam os íons do grupo IV.
12. O filtrado inicial do grupo III.B estará quase saturado com sais de amônio. Esta concentração de íons amônio é maior que a necessária para evitar a precipitação de $Mg(OH)_2$ e também pode conduzir a uma precipitação incompleta dos carbonatos dos metais do grupo IV. Este último efeito é devido às propriedades ácidas do íon amônio

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HCO_3^- ;$$

a concentração dos íons CO_3^{2-} por adição de $(NH_4)_2CO_3$ seria consideravelmente reduzida, podendo ocorrer a precipitação incompleta do grupo IV. Por isso, deve-se eliminar, inicialmente, a maior parte dos sais de amônio.

O ácido nítrico concentrado decompõe os íons NH_4^+ a um temperatura mais baixa que a requerida para sua volatilização:

$$NH_4^+ + HNO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + H^+ + 2H_2O.$$

Durante essa operação, devem ser evitadas as perdas por crepitação e salpicaduras.
13. O carbonato de amônio decompõe-se notavelmente acima de 60°C:

$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

A digestão também melhora as propriedades de filtração do precipitado.
14. Devido à reduzida solubilidade do $CaCO_3$, $SrCO_3$ e $BaCO_3$ em soluções de sais de amônio, o filtrado do grupo IV conterá, quando estes metais estiverem presentes, quantidades mínimas dos íons dos metais alcalino-terrosos. Visto que os metais do grupo IV podem interferir, dentro de certos limites, nos ensaios da chamâ para Na e K e também no ensaio de Na_2HPO_4 para Mg (se utilizado), recomenda-se que o filtrado do grupo IV seja aquecido com, digamos, 1 ml de solução de $(NH_4)_2SO_4$ e solução de $(NH_4)_2(COO)_2$, filtrando-se qualquer precipitado que se forme. Geralmente, isso é desnecessário, devido às concentrações comparativamente reduzidas dos sais de amônio, se adotarmos o método descrito na Tabela V.28, Seção **V.17**.

VIII.9 MODIFICAÇÕES NA PRESENÇA DE ANÍONS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS, FLUORETO E FOSFATO. Os aníons de ácidos orgânicos, fluoreto e fosfato interferem na separação dos catíons, após a precipitação do grupo II. Todos os íons causarão a precipitação dos metais dos grupos III.B, IV e também do magnésio, quando tornamos a solução amoniacal para precipitar o grupo III.A. É essencial que, caso não tenha sido feito antes, a solução seja testada neste estágio para o acetato, oxalato, fluoreto e fosfato. Se algum destes íons estiver presente, faça a remoção na ordem indicada a seguir:

I) Se os íons *acetato* e/ou *oxalato* estiverem presentes, evapore o filtrado do grupo II à secura, podendo, nesta operação, haver liberação de carbono e decomposição da matéria orgânica. Por meio de evaporações repetidas com ácido nítrico concentrado, oxide completamente o resíduo preto. O resíduo não deve ser fortemente aquecido, uma vez que o óxido de ferro (III), óxido de cromo (III) e óxido de alumínio podem tornar-se pouco solúveis em ácido clorídrico. Trate o resíduo como se segue.

II) Se o *fluoreto* estiver presente, o resíduo acima (I), ou o filtrado do grupo II, deve ser evaporado quase à secura com ácido clorídrico concentrado, e esta operação repetida mais uma ou duas vezes. Há volatilização do fluoreto de hidrogênio que é, assim, eliminado.

III) Se o *fosfato* estiver presente, siga o esquema da Tabela VIII.4. Deve-se salientar que, mesmo que o fosfato tenha sido detectado, sua separação torna-se desnecessária, caso não tenha havido formação de precipitado no grupo III.A (com amônia e cloreto de amônio) e sabendo-se também que os catíons do grupo IV e o magnésio estão ausentes.

Tabela VIII.4 Remoção dos íons fosfato antes da precipitação dos catíons do grupo III. Ferva o filtrado do grupo II até a eliminação do H_2S, adicione algumas gotas de HNO_3 concentrado (ou 1-2 ml de água de bromo) e leve à ebulição suave por 1 minuto. Teste uma amostra para fosfato com molibdato de amônio e ácido nítrico e uma outra para verificar a presença dos grupos III.A, III.B, IV ou Mg pela adição de NH_4Cl e solução de NH_3. Se ambos os testes forem positivos, proceda da seguinte maneira.

Ajuste o volume da solução para 10 ml (1). Adicione 0,5-1 g de NH_4Cl sólido e agite até se dissolver; então, adicione o reagente nitrato de zircônio lentamente e com agitação até a precipitação completa (2); deve-se evitar um grande excesso do reagente. Aqueça o conteúdo do tubo de ensaio ou de um pequeno Erlenmeyer à ebulição, agitando com um bastão de vidro para evitar salpicaduras. Filtre no papel de filtração Whatman n.º 32 (3). Lave o precipitado com um pouco de água quente e junte as águas de lavagem ao filtrado.

<table>
<tr><th>Resíduo</th><th colspan="2">Filtrado</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Fosfato de zircônio.
Rejeite.</td><td colspan="2">Verifique se todo o fosfato foi precipitado pela adição de 1 gota do reagente nitrato de zircônio. Se não houver formação de precipitado, todo o fosfato foi eliminado. Adicione cerca de 0,5 g de NH_4Cl sólido, aqueça à ebulição, adicione um ligeiro excesso de solução de amônia diluída (até que o odor de amônia seja permanente na solução em ebulição), ferva por 2-3 minutos e filtre.</td></tr>
<tr><th>Resíduo</th><th>Filtrado</th></tr>
<tr><td>Examine para o grupo III.A. O excesso de Zr será encontrado no resíduo, após o tratamento com H_2O_2 e solução de NaOH (ou com perborato de sódio, $NaBO_3.4H_2O$, e por ebulição), e acompanhará o Fe, se presente.</td><td>Examine para os grupos III.B, IV e V.</td></tr>
</table>

Notas da Tabela VIII.4. 1. É essencial que a acidez do ácido clorídrico não exceda a M, caso contrário, obtém-se um líquido sobrenadante turvo e a remoção do fosfato não será completa. Teste com violeta de metila ou com qualquer outro indicador apropriado (azul de cresil brilhante, vermelho de cresol etc.).

2. É importante que o excesso do reagente nitrato de zircônio não exceda a 25%, caso contrário, obtém-se um líquido sobrenadante turvo; esta turbidez não pode ser removida por filtração ou centrifugação. Portanto, é melhor adicionar solução de nitrato de zircônio lentamente e com agitação até a precipitação completa, aquecer até a ebulição, filtrar e testar o filtrado com o reagente etc.

3. A adição da metade de um acelerador de filtração Whatman (ou um pouco de polpa de papel de filtro) auxilia a filtração; o precipitado deve ser lavado totalmente com água quente.

IX

APÊNDICE

IX.1 MASSAS ATÔMICAS RELATIVAS DOS ELEMENTOS

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa atômica relativa (1971)	Log da massa atômica relativa
Actínio	Ac	89	227	2,3560
Alumínio	Al	13	26,9815	1,4311
Amerício	Am	95	243	2,3856
Antimônio	Sb	51	121,75	2,0855
Argônio	Ar	18	39,948	1,6015
Arsênio	As	33	74,9216	1,8746
Astatínio	At	85	210	2,3222
Bário	Ba	56	137,34	2,1378
Berílio	Be	4	9,01218	0,9548
Berquélio	Bk	97	247	2,3927
Bismuto	Bi	83	208,9806	2,3201
Boro	B	5	10,81	1,0338
Bromo	Br	35	79,904	1,9026
Cádmio	Cd	48	112,90	2,0527
Cálcio	Ca	20	40,08	1,6029
Califórnio	Cf	98	251	2,3997
Carbono	C	6	12,011	1,0796
Cério	Ce	58	140,12	2,1465
Césio	Cs	55	132,9055	2,1235
Chumbo	Pb	82	207,2	2,3164
Cloro	Cl	17	35,453	1,5497
Cobalto	Co	27	58,9332	1,7704
Cobre	Cu	29	63,546	1,8031
Cromo	Cr	24	51,996	1,7160
Cúrio	Cm	96	247	2,3927
Disprósio	Dy	66	162,50	2,2109
Einstênio	Es	99	254	2,4048
Enxofre	S	16	32,06	1,5060
Érbio	Er	68	167,26	2,2234
Escândio	Sc	21	44,9559	1,6528
Estanho	Sn	50	118,69	2,0744
Estrôncio	Sr	38	87,62	1,9426
Európio	Eu	63	151,96	2,1817
Férmio	Fm	100	257	2,4099
Ferro	Fe	26	55,847	1,7470
Flúor	F	9	18,9984	1,2787
Fósforo	P	15	30,9738	1,4910

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa atômica relativa (1971)	Log da massa atômica relativa
Frâncio	Fr	87	223	2,3483
Gadolínio	Gd	64	157,25	2,1966
Gálio	Ga	31	69,72	1,8434
Germânio	Ge	32	72,59	1,8609
Háfnio	Hf	72	178,49	2,2516
Hélio	He	2	4,00260	0,6023
Hidrogênio	H	1	1,0080	0,0035
Hólmio	Ho	67	164,9303	2,2173
Índio	In	49	114,82	2,0600
Iodo	I	53	126,9045	2,1035
Irídio	Ir	77	192,92	2,2854
Itérbio	Yb	70	173,04	2,2381
Ítrio	Y	39	88,9059	1,9489
Kriptônio	Kr	36	83,80	1,9232
Lantânio	La	57	138,9055	2,1427
Laurêncio	Lr	103	257	2,4099
Lítio	Li	3	6,941	0,8414
Lutécio	Lu	71	174,97	2,2427
Magnésio	Mg	12	24,305	1,3857
Manganês	Mn	25	54,9380	1,7399
Mendelévio	Md	101	256	2,4082
Mercúrio	Hg	80	200,59	2,3023
Molibdênio	Mo	42	95,94	1,9820
Neodímio	Nd	60	144,24	2,1591
Neônio	Ne	10	20,179	1,3049
Netúnio	Np	93	237,0482	2,3748
Nióbio	Nb	41	92,9064	1,9680
Níquel	Ni	28	58,71	1,7687
Nitrogênio	N	7	14,0067	1,1463
Nobélio	No	102	254	2,4048
Ósmio	Os	76	190,2	2,2792
Ouro	Au	79	196,9655	2,2944
Oxigênio	O	8	15,9994	1,2041
Paládio	Pd	46	106,4	2,0269
Platina	Pt	78	195,09	2,2902
Plutônio	Pu	94	244	2,3874
Polônio	Po	84	210	2,3222
Potássio	K	19	39,102	1,5922
Praseodímio	Pr	59	140,9077	2,1489
Prata	Ag	47	107,868	2,0329
Promécio	Pm	61	145	2,1614
Protactínio	Pa	91	231,0359	2,3637
Rádio	Ra	88	226,0254	2,3542
Radônio	Rn	86	222	2,3464
Rênio	Re	75	186,2	2,2700
Ródio	Rh	45	102,9055	2,0124
Rubídio	Rb	37	85,4678	1,9318
Rutênio	Ru	44	101,07	2,0046
Samário	Sm	62	150,4	2,1772
Selênio	Se	34	78,96	1,8974
Silício	Si	14	28,086	1,4485
Sódio	Na	11	22,9898	1,3615
Tálio	Tl	81	204,37	2,3104
Tântalo	Ta	73	180,9479	2,2576
Tecnécio	Tc	43	98,9062	1,9952
Telúrio	Te	52	127,60	2,1059

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa atômica relativa (1971)	Log da massa atômica relativa
Térbio	Tb	65	158,9254	2,2012
Titânio	Ti	22	47,90	1,6803
Tório	Th	90	232,0381	2,3656
Túlio	Tm	69	168,9342	2,2277
Tungstênio	W	74	183,85	2,2645
Urânio	U	92	238,029	2,3766
Vanádio	V	23	50,9414	1,7071
Xenônio	Xe	54	131,30	2,1183
Zinco	Zn	30	65,38	1,8154
Zircônio	Zr	40	91,22	1,9601

IX.2 REAGENTES LÍQUIDOS E GASOSOS. Os reagentes estão relacionados na ordem alfabética das palavras-chave. Um asterisco (*) indica que o reagente tem uma estabilidade limitada e não deve ser guardado por mais de um mês. Dois asteriscos (**) indicam que o reagente deve ser recém-preparado e descartado após o uso. Os reagentes sem asterisco podem ser guardados pelo menos por um ano após a sua preparação.

Acético, ácido ("glacial", concentrado). O ácido acético glacial ou concentrado comercial é uma solução semelhante à água, com um cheiro característico, tendo um peso específico de 1,06 g cm^{-3}. Ele contém 99,5% (peso/peso) de CH_3COOH (1,06 g de CH_3COOH por ml) e é aproximadamente 17,6 molar. Esfriado a 0°C, o reagente congela-se, formando cristais semelhantes ao gelo; por isso o nome "glacial". Manuseie com cuidado.

Acético, ácido (1:1 ou 9M). Adicione 50 ml de ácido acético a 50 ml de água e misture.

Acético, ácido (30% v/v). Dilua 30 ml de ácido acético glacial, CH_3COOH, com água para 100 ml.

Acético, ácido (2M). Dilua 114 ml de ácido acético glacial com água para 1 litro.

Acetilacetona. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$. O reagente comercial é um líquido incolor, às vezes amarelado, com um peso específico de 0,97 g cm^{-3}; ferve a 137°C.

Acetona. O solvente puro é um líquido claro incolor com um odor característico. Sua densidade é 0,79 g cm^{-3} e ferve a 56,2°C.

Água-régia. ** Adicione 1 volume de ácido nítrico concentrado a 3 volumes de ácido clorídrico concentrado. Misture e use imediatamente; a solução não deve ser guardada.

Albumina, solução de.* Dissolva 0,1 g de albumina em 20 ml de água para obter uma solução coloidal.

Alizarina (solução saturada em etanol). A 2 g de alizarina, $C_{14}H_8O_4$, adicione 10 ml de etanol e agite. Empregue solução límpida para os ensaios.

Alizarina – ácido clorídrico, solução de. Misture 19 ml de solução alcoólica saturada de alizarina e 1 ml de ácido clorídrico 2M.

Alizarina – ácido rubeânico – salicilaldoxima, reagente (para cromatografia em papel). ** Dissolva 20 g de alizarina, $C_{14}H_8O_4$, 0,1 g de ácido rubeânico, $NH_2.CS.CS.NH_2$, e 1 g de salicilaldoxima, $C_6H_4CH(NOH)OH$, em 100 ml de etanol a 96%.

Alizarina-S (2%). Dissolva 2 g de alizarina-S (alizarinossulfonato de sódio), $C_{14}H_7O_4 . SO_3Na . H_2O$, em 100 ml de água.

Alizarina-S (0,1%). Dissolva 0,1 g de alizarina-S (alizarinossulfonato de sódio), $C_{14}H_7O_4 . SO_3Na . H_2O$, em 100 ml de água.

Alumínio, cloreto de (0,33M). Dissolva 80,5 g de cloreto de alumínio hexahidratado, $AlCl_3 . 6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Alumínio, sulfato de (0,17M). Dissolva 107,2 g de sulfato de alumínio hexadecahidratado, $Al_2(SO_4)_3 . 16H_2O$, em água e dilua para 1 litro. Alternativamente, dissolva 158,1 g de sulfato de potássio e alumínio com 24 moléculas de hidratação (alume de potássio), $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Aluminon (0,1%). ** Dissolva 0,1 g de aluminon, $C_{22}H_{14}O_9$, em 100 ml de água.

Amila, acetato de, CH_3 $COOC_5H_{11}$. O reagente comercial é um líquido límpido, incolor, com um odor agradável. Tem um peso específico de 0,87 g ml^{-1} e ferve a 138°C.

(iso)-Amílico, álcool (metil-3-butanol-1). O solvente puro comercial é um líquido incolor com um odor característico. Tem um peso específico de 0,81 g ml^{-1}. Deve ser guardado numa caixa de metal ou na capela.

***p*-Amino dimetilanilina, cloridrato de** (1%). * Dissolva 1 g de dicloridrato de *p*-amino-NN-dimetilanilina, $H_2N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 . 2HCl$, em 100 ml de água.

Amônia, solução de (concentrada). A solução comercial de amônia concentrada é um líquido semelhante à água, com um odor característico, devido à evaporação de amônia gasosa. Tem um peso específico de 0,90 g cm^{-3}, contém 58,6% (peso/peso) de NH_3 (ou 0,53 g de NH_3 por mililitro), e é aproximadamente 15,1 molar. Ela deve ser manuseada com cuidado, usando uma proteção para os olhos. Evite cheirar diretamente a solução. Esta deve ser guardada longe do ácido clorídrico concentrado, para evitar a formação de fumaças de cloreto de amônio.

Amônia, solução de (1:1, cerca de 7,5M). Adicione 500 ml de solução de amônia concentrada a 500 ml de água e misture.

Amônia, solução de (2M). Dilua 134 ml de solução de amônia concentrada com água para 1 litro.

Amônia, solução de (1,5M). Dilua 100 ml de solução de amônia concentrada para 1 litro

Amônia, solução de (2,5%). Dilua 5 ml de amônia concentrada com água para 100 ml.

Amônia, solução de (0,1M). Dilua 5 ml de amônia 2M com água para 100 ml.

Amônia, solução de (0,02M). Dilua 1 ml de amônia 2M com água para 100 ml.

Amônio, acetato de (10M). Dissolva 77 g de acetato de amônio, CH_3COONH_4, em água e dilua a solução para 100 ml.

Amônio, carbonato de (M). * Dissolva 96,1 g de carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, em água e dilua para 1 litro. Os reagentes estocados devem ser fervidos e esfriados antes de usá-los para remover o carbaminato de amônio da solução.

Amônio, carbonato de (concentrado). * Agite 20 g de carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, com 80 ml de água. Deixe repousar durante a noite e filtre. Prepare o reagente.

Amônio, cloreto de (saturado). Adicione 10 ml de água a 4 g de cloreto de amônio. Aqueça a mistura em banho-maria, e use como reagente a mistura esfriada do líquido límpido sobrenadante.

Amônio, cloreto de (20%). Dissolva 20 g de cloreto de amônio, NH_4Cl, em água e dilua a solução para 100 ml.

Amônio, cloreto de (M). Dissolva 53,5 g de cloreto de amônio em água e dilua a solução para 1 litro.

Amônio, cloreto de (1%). Dissolva 1 g de cloreto de amônio, NH_4Cl, em água e dilua para 100 ml.

Amônio, cloreto de – sulfeto de amônio, solução de lavagem. Dissolva 1 g de cloreto de amônio em 80 ml de água, adicione 1 ml de sulfeto de amônio M e dilua a solução para 100 ml.

Amônio, fluoreto de (0,1M). Dissolva 3,7 g de fluoreto de amônio, NH_4F, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, iodeto de (10%). Dissolva 10 g de iodeto de amônio, NH_4I, em água e dilua para 100 ml.

Amônio, metavanadato de (0,1M). Dissolva 11,7 g de metavanadato de amônio, NH_4VO_3, em 100 ml de ácido sulfúrico M e dilua com água para 1 litro.

Amônio, molibdato de (0,25M para molibdênio). * Dissolva 44,2 g de molibdato de amônio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, numa mistura de 60 ml de amônia concentrada e 40 ml de água. Adicione 120 g de nitrato de amônio e, após a completa dissolução, dilua a solução para 1 litro. Antes do uso, a solução, à qual o reagente é adicionado, deve ser acidificada por adição de ácido nítrico.

Amônio, molibdato de (0,025M). * Dilua 1 ml de molibdato de amônio 0,25M com água para 10 ml.

Amônio, molibdato de – sulfato de quinina, reagente. * Dissolva 4 g de molibdato de amônio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, finamente pulverizado, em 20 ml de água. Adicione a esta solução, com agitação, uma solução de 0,1 g de sulfato de quinina, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4.2H_2O$, em 80 ml de ácido nítrico concentrado.

Amônio, nitrato de (M). Dissolva 80 g de nitrato de amônio, NH_4NO_3, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, nitrato de (2%). Dissolva 20 g de nitrato de amônio, NH_4NO_3, em água e dilua a solução para 1 litro.

Amônio, nitrato de, solução de lavagem. ** Dissolva 0,5 g de nitrato de amônio, NH_4NO_3, em 10 ml de água e sature a solução com gás sulfídrico.

Amônio, oxalato de (0,17M ou 2,5%). Dissolva 25 g de oxalato de amônio monohidratado, $(COONH_4)_2.H_2O$, em 900 ml de água e, após completa dissolução, dilua para 1 litro.

Amônio, oxalato de (0,1M). Dissolva 14,2 g de oxalato de amônio monohidratado, $(COONH_4)_2.H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, persulfato de (M). * Dissolva 22,8 g de persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, em água e dilua para 100 ml.

Amônio, persulfato de (0,1M).* Dissolva 22,8 g de persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, polissulfeto de (M). Adicione 32 g de enxofre a 1 litro de solução (M) de sulfeto de amônio e aqueça suavemente até que o enxofre se dissolva completamente e forme uma solução amarela. A fórmula do reagente, $(NH_4)_2S_x$, onde x é cerca de 2.

Amônio, sulfato de (saturado). Misture 45 g de sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, e 50 ml de água. Aqueça a mistura em banho-maria por 3 horas e deixe esfriar. Use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Amônio, sulfato de (M). Dissolva 132 g de sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, sulfeto de (M). * Sature 500 ml de solução de amônia (2M) com sulfeto de hidrogênio, até que uma pequena amostra (1 ml) da solução não cause nenhuma precipitação na solução (M) de sulfato de magnésio. Então, adicione 500 ml de solução (2M) de amônia. Guarde a solução num frasco bem fechado. A solução deve ser incolor. A cor amarela ou laranja indica que consideráveis quantidades de polissulfetos estão presentes na solução.

Amônio, tartarato de (6M). * Dissolva 50 g de ácido tartárico, $C_4H_6O_6$, em 50 ml de água e adicione 50 ml de solução de amônia concentrada. A solução contém um excesso de amônia.

Amônio, tetratiocianatomercurato (II) de (0,3M).** Dissolva 9 g de tiocianato de amônio, NH_4SCN, e 8 g de cloreto de mercúrio (II), $HgCl_2$, em água e dilua para 100 ml.

Amônio, tiocianato de (0,1M). Dissolva 7,61 g de tiocianato de amônio, NH_4SCN, em água e dilua para 1 litro.

Amônio, tiocianato de (solução saturada em acetona). * Agite 1 g de tiocianato de amônio, NH_4SCN, com 5 ml de acetona e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Anilina. O produto comercial é um líquido oleoso quase incolor, que enegrece em repouso mais longo. Seu peso específico é 1,02 g ml^{-1}.

Anilina, sulfato de (1%). * Dissolva 1 g de sulfato de anilina $(C_6H_5NH_2)_2 . H_2SO_4$ em 100 ml de água.

Antimônio (III), cloreto de (0,2M). * Dissolva 45,6 g de cloreto de antimônio (III), $SbCl_3$, em 200 ml de ácido clorídrico 1+1 e dilua a solução para 1 litro. Alternativamente, dissolva 29,2 g de óxido de antimônio (III), Sb_2O_3, em 250 ml de ácido clorídrico 1:1, aquecendo a mistura em banho--maria. Após esfriar, dilua a solução para 1 litro.

Antranílico, ácido (5%). * Dissolva 0,5 g de ácido antranílico $NH_2 . C_6H_4 . COOH$ em 10 ml de álcool etílico.

Arsênio, trióxido de (ácido arsenioso) (0,1M para arsênio; VENENO). Ferva 9,89 g de trióxido de arsênio com 500 ml de água até a completa dissolução. Esfrie a solução e dilua com água para 1 litro.

Ascórbico, ácido (0,05M). ** Dissolva 0,9 g de ácido ascórbico em 100 ml de água.

Bário, cloreto de (0,25M). Dissolva 61,1 g de cloreto de bário dihidratado, $BaCl_2 . 2H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Bário, nitrato de (0,25M). Dissolva 65,3 g de nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$, em água e dilua para 1 litro.

Barita, água de (saturada). Agite 5 g de hidróxido de bário octahidratado, $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, com 100 ml de água. Deixe repousar por 24 horas. Use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Benzeno. O solvente comercial é um líquido límpido, incolor, com odor característico. Ele tem um peso específico de 0,878 g cm^{-3} e ferve a 80ºC. É altamente inflamável.

Benzidina, acetato de (0,05%). * Dissolva 0,05 g de benzidina (4-4'-diaminodifenil), $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, em 100 ml de ácido acético 2M. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

Benzidina, cloridrato de (0,5%). * Dissolva 0,5 g de benzidina (4-4'-diaminodifenil), $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, em 2 ml de ácido clorídrico 1:1 e dilua a solução com água para 100 ml. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

α-Benzoinoxima (5% em álcool). ** Dissolva 5 g de benzoinoxima, $C_6H_5.CH(OH).C(NOH).C_6H_5$, em etanol a 95% e dilua com o solvente para 100 ml.

Berílio, sulfato de (0,1M). Dissolva 17,7 g de sulfato de berílio tetrahidratado, $BeSO_4.4H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Bismuto, nitrato de (0,2M). Adicione cuidadosamente 50 ml de ácido nítrico concentrado, HNO_3, a 500 ml de água. Dissolva 97,0 g de nitrato de bismuto pentahidratado, $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, nesta mistura e dilua com água para 1 litro.

Bromo, água de (saturada). ** Agite 4 g (ou 1 ml) de bromo líquido com 100 ml de água. Assegure-se que um ligeiro excesso de bromo não dissolvido esteja no fundo da mistura. Guarde a solução por uma semana. Adote medidas excepcionais de cuidado no manuseio do bromo; use luvas de borracha e proteção para os olhos.

Bromotimol, azul de (0,04%). Dissolva 40 mg de azul de bromotimol em 100 ml de etanol.

***n*-Butílico, álcool (butanol-1).** O solvente comercial é um líquido claro, incolor, com um odor característico. Tem um peso específico de 0,81 g cm^{-3} e ferve a 116ºC.

Cacotelina (0,25%). * Dissolva 0,25 g de cacotelina (hidrato de nitrobruciquinona, $C_{21}H_{21}O_7N_3$) em 100 ml de água.

Cádmio, acetato de (0,5M). Dissolva 13,7 g de acetato de cádmio dihidratado, $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, em água e dilua para 100 ml.

Cádmio, carbonato de, suspensão (recém-precipitada). ** A 20 ml de acetato de cádmio 0,5M, adicione 20 ml de solução de carbonato de sódio 0,5M. Deixe o precipitado depositar e lave 4-5 vezes com água por decantação.

Cádmio, sulfato de (0,25M). Dissolva 64,13 g de sulfato de tricádmio octahidratado, $3CdSO_4.8H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cal, água de (saturada). * Agite 5 g de hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, com 100 ml de água. Deixe repousar por 24 horas. Empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Cálcio, cloreto de (0,5M). Dissolva 109,5 g de cloreto de cálcio hexahidratado, $CaCl_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro. Se o reagente sólido não é muito puro, coloque 50 g de carbonato de cálcio numa cápsula de porcelana grande, adicione lentamente 100 ml de ácido clorídrico 1:1, aguardando com a adição de uma nova porção até cessar a efervescência, então, evapore a mistura até a secura e dissolva o resíduo em água. Finalmente, dilua para 1 litro.

Cálcio, nitrato de (saturado). Misture 80 g de nitrato de cálcio tetra-hidratado, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, e 20 ml de água. Aqueça a mistura em banho-maria até a dissolução completa. Deixe esfriar.

Cálcio, sulfato de (saturado). Agite 0,35 g de sulfato de cálcio mono-hidratado, $CaSO_4 . H_2O$, com 100 ml de água. Deixe a mistura repousar por 24 horas e use o líquido claro, sobrenadante, para os testes.

Carbono, tetracloreto de. O reagente comercial é um líquido incolor com um odor característico. Ele tem um peso específico elevado (1,59 g cm^{-3}) e um alto índice de refração (1,46). Embora não seja inflamável, deve ser guardado juntamente com outros solventes orgânicos numa caixa de metal ou na capela.

Carbono gasoso, dióxido de. Este gás pode ser obtido num aparelho de Kipp, usando pedaços de carbonato de cálcio (mármore quebrado) e ácido clorídrico 1:1. O gás deve ser lavado com ácido sulfúrico concentrado.

Cellosolve $C_2H_5O . CH_2 . CH_2OH$ (2-etoxietanol, etilenoglicol, monoetil éter). O solvente comercial é um líquido límpido com um odor característico. Tem um peso específico de 0,93 g cm^{-3} e ferve a 134°C.

Cério (III), nitrato de (0,1M). Dissolva 43,5 g de nitrato de cério (III) hexahidratado, $Ce(NO_3)_3 . 6H_2O$, em 100 ml de ácido nítrico 2M e dilua com água para 1 litro.

Cério (IV), sulfato de (0,1M). Dissolva 40,4 g de sulfato de cério (IV) tetrahidratado, $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$, ou 63,6 g de sulfato de diamônio e cério (IV) dihidratado, $Ce(SO_4)_2 . 2(NH_4)_2SO_4 . 2H_2O$, numa mistura fria de 500 ml de água e 50 ml de ácido sulfúrico concentrado, e dilua a solução com água para 1 litro.

Chumbo, acetato de (0,25M). Dissolva 95 g de acetato de chumbo tri-hidratado, $Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O$, numa mistura de 500 ml de água e 10 ml de ácido acético glacial, CH_3COOH, e dilua a solução com água para 1 litro.

Chumbo, acetato de (0,0025M). Dilua 1 ml de solução 0,25M de acetato de chumbo com água para 100 ml.

Chumbo, nitrato de (0,25M). Dissolva 82,8 g de nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$, em água e dilua para 1 litro.

Cinchonina – iodeto de potássio, reagente (1%). * Dissolva 1 g de cinchonina numa mistura de 99 ml de água e 1 ml de ácido nítrico diluído (2M) fervendo, deixe a mistura esfriar e dissolva 1 g de iodeto de potássio, KI, na solução. O reagente é estável por 2 semanas.

Cloramina-T (0,05M). ** Dissolva 14,1 g de cloramina-T, $CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . N . NaCl . 3H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Clorídrico, ácido (concentrado, "fumegante"). O ácido clorídrico concentrado comercial é uma solução com aspecto de água, com um cheiro característico, e é "fumegante" devido à evaporação do cloreto de hidrogênio gasoso. Tem uma densidade de 1,19 g cm^{-3}, contém 36,0% (peso/peso) de HCl (ou 0,426 g de HCl por mililitro) e é aproximadamente 11,7 molar. O reagente deve ser guardado longe de amônia concentrada, para evitar a formação de fumaças de cloreto de amônio. Deve ser manuseado com cuidado, usando-se proteção para os olhos.

Clorídrico, ácido (6M, 1:1). Adicione 500 ml de ácido clorídrico concentrado a 500 ml de água e deixe a solução esfriar à temperatura ambiente.

Clorídrico, ácido (3M). Adicione 265 ml de ácido clorídrico concentrado a 500 ml de água e dilua com água para 1 litro.

Clorídrico, ácido (2M). Derrame 170 ml de ácido clorídrico concentrado em 800 ml de água, com agitação constante, e dilua com água para 1 litro.

Clorídrico, ácido (0,5M). Dilua 4,5 ml de ácido clorídrico concentrado com água para 100 ml.

Clorídrico, ácido (0,1M). Dilua 20 ml de ácido clorídrico 0,5M com água para 100 ml.

Cloro, água de (cerca de 0,1M). ** Sature 200 ml de água com cloro gasoso.

Clorofórmio. O reagente comercial é um líquido incolor com odor característico. O vapor de clorofórmio não deve ser inalado, pois causa sonolência. Possui um elevado peso específico (147 g cm^{-3}) e um alto índice de refração (1,44). Embora não seja inflamável, deve ser guardado juntamente com outros solventes orgânicos numa caixa de metal ou na capela.

Cloro gasoso. Este gás é disponível comercialmente em cilindros de aço. Alternativamente, ele pode ser produzido num aparelho de Kipp (com encaixes somente de vidro), a partir do hipoclorito de cálcio (pó branqueador) e ácido clorídrico 1:1. É obtido misturando o pó branqueador com um pouco de pó de gipsita, umedecendo a mistura, para produzir concreções do reagente. Após secagem, estas concreções podem ser colocadas no interior do aparelho de Kipp.

Cobalto (II), acetato de (0,1M). Dissolva 2,5 g de acetato de cobalto (II) tetrahidratado, $(CH_3COO)_2Co.4H_2O$, em 100 ml de água.

Cobalto (II), cloreto de (0,5M). Dissolva 119 g de cloreto de cobalto (II) hexahidratado, $CoCl_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cobalto (II), nitrato de (0,5M). Dissolva 146 g de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cobalto (II), tiocianato de (10%). ** Dissolva 1 g de acetato de cobalto tetrahidratado, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, em 5 ml de água. Num frasco separado, dissolva 1 g de tiocianato de amônio, NH_4SCN, em 5 ml de água e misture as duas soluções.

Cobre (II), acetato de – benzidina, solução de. ** *Solução I*: dissolva 3 g de acetato de cobre (II) monohidratado, $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$, em 100 ml de água. *Solução II*: dissolva 1 g de benzidina, $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, em 100 ml de ácido acético 2M. As duas soluções devem ser guardadas separadamente; volumes iguais de cada uma devem ser misturados imediatamente antes do uso. (PERIGO: O REAGENTE É CANCERÍGENO.)

Cobre (I), cloreto de, reagente (M). * Dissolva 9,9 g de cloreto de cobre (I), CuCl, numa mistura de 60 ml de água e 40 ml de ácido clorídrico concentrado. A dissolução é acelerada por aquecimento. Adicione à solução lâminas de cobre brilhante, que devem ser mantidas na solução.

Cobre (II), sulfato de (0,25M). Dissolva 62,42 g de sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4.5H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cobre (II), sulfato de (0,1%). Dissolva 0,1 g de sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4.5H_2O$, em 100 ml de água.

Cobre, sulfeto de, suspensão. ** Dissolva 0,12 g de sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4.5H_2O$, em 100 ml de água, adicione 5 gotas de solução 2M de amônia e introduza gás sulfídrico até que a solução fique nublada. A suspensão deve ser recém-preparada.

Crômico, ácido (25%). Derrame cuidadosamente 25 ml de ácido cromossulfúrico (ácido sulfocrômico), sob agitação constante, em 70 ml de água. Após esfriar, dilua a solução com água para 100 ml.

Cromo (III), cloreto de (0,33M). Dissolva 88,8 g de cloreto de cromo (III) hexahidratado, $CrCl_3 . 6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cromo (III), sulfato de (0,167M). Dissolva 110,4 g de sulfato de cromo (III) pentadecahidratado, $Cr_2(SO_4)_3 . 15H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Cromossulfúrico, ácido (concentrado). Adicione 1 litro de ácido sulfúrico concentrado a 100 g de dicromato de potássio ou sódio ($K_2Cr_2O_7$ ou $Na_2Cr_2O_7$). Agite a mistura de vez em quando e guarde num recipiente fechado. Devido às enérgicas propriedades oxidantes e desidratantes, o manuseio da solução de ácido sulfocrômico deve ser feito com muito cuidado (utilize óculos protetores e luvas de borracha). Sua ação de limpeza é lenta, mas efetiva; melhores resultados serão obtidos, se a mistura for deixada durante a noite no recipiente a ser limpo. As porções utilizadas devem ser colocadas de volta ao frasco que contém a mistura. Quando a cor marrom passar lentamente para verde, descarte a solução.

Cromotrópico, ácido (saturado). ** Adicione 5 ml de água a 0,1 g de ácido cromotrópico (1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-ácido dissulfônico; sal de sódio) $C_{10}H_6O_8S_2Na_2$, misture completamente e use o líquido puro, sobrenadante, para os ensaios.

Cupferron (2%). ** Dissolva 2 g de cupferron, $C_6H_5 . N(NO)ONH_4$, em 100 ml de água. A solução não se conserva bem. A adição de 1 g de carbonato de amônio, $(NH_4)_2CO_3$, aumenta a estabilidade.

Diaminoargentatonitrato (0,1M). ** Adicione solução 2M de amônia a 10 ml de nitrato de prata 0,1M, até que o precipitado inicialmente formado seja redissolvido. Rejeite o reagente não usado, pois em repouso ele forma a azida de prata que pode causar sérias explosões.

Diamônio, hidrogenofosfato de (0,5M). * Dissolva 66 g de hidrogenoortofosfato de diamônio, $(NH_4)_2HPO_4$, em água e dilua para 1 litro.

Diazina, verde de (0,01%). Dissolva 0,01 g de verde de diazina (verde de Janus, índice de cor 11050) em 100 ml de água.

Di-*en*-cuprato (II), sulfato de (0,125M). * Adicione 5 ml de etilenodiamino a 10 ml de sulfato de cobre (0,25M) e dilua com água para 20 ml. A solução possui uma cor azul-escura.

Dietílico, éter. O produto comercial é um líquido límpido, incolor, volátil, que é altamente inflamável. Tem uma densidade de 0,71 g cm^{-3}. Ele deve ser guardado numa caixa de metal ou na capela.

Difenilamina (0,5%). * Dissolva 0,5 g de difenilamina, $(C_6H_5)_2NH$, em 85 ml de ácido sulfúrico concentrado e dilua a solução cuidadosamente com água para 100 ml.

Difenilcarbazida (solução alcoólica a 1%). ** Dissolva 0,10 g de difenilcarbazida simétrica, $(C_6H_5 . NH . NH)_2CO$, em 10 ml de etanol a 96%. A solução decompõe-se rapidamente, se exposta ao ar.

Difenilcarbazida (solução a 0,2% em ácido acético). ** Dissolva 0,2 g de difenilcarbazida simétrica, $(C_6H_5 . NH . NH)_2CO$, em 10 ml de ácido acético glacial e dilua a mistura para 100 ml com etanol.

Difeniltiocarbazona (ditizona) (0,005%). * Dissolva 5 mg de difeniltiocarbazona (ditizona), $C_6H_5 . N{:}N . CS . NH . NH . C_6H_5$, em 100 ml de tetracloreto de carbono ou clorofórmio.

***p*-Dimetilaminobenzeno-azo-fenil-ácido arsônico** (0,1%). ** Dissolva 0,1 g de 4'-dimetilaminoazobenzeno-4-ácido arsônico, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4AsO(OH)_2$, em 5 ml de ácido clorídrico concentrado e dilua com etanol para 100 ml.

***p*-Dimetilaminobenzilideno – rodanina** (0,3% em acetona). ** Dissolva 30 mg do reagente comercial *p*-dimetilaminobenzilideno-rodanina em 10 ml de acetona.

Dimetilglioxima (1%). Dissolva 1 g de dimetilglioxima, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$, em 100 ml de etanol.

β, β'-Dinaftol (0,05%). * Dissolva 0,05 g de di-β-naftol, $(C_{10}H_6OH_2)$, em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Dinitro-*p*-difenilcarbazida (0,1%). ** Dissolva 0,1 g de *pp'*-dinitro-difenilcarbazida simétrica, $CO(NH.NH.C_6H_4.NO_2)_2$, em 100 ml de etanol.

Dioxano (1,4-dioxano, dióxido de dietileno), $C_4H_8O_2$. O solvente comercial é um líquido límpido, incolor, com um odor característico. Tem uma densidade de 1,42 g cm^{-3}. O líquido congela a 11,5°C e ferve a 101°C.

Dipicrilamina (1%). ** Ferva uma mistura de 0,2 g de dipicrilamina (hexanitrodifenilamina), $C_6H_2(NO_2)_3NH$, com 4 ml de carbonato de sódio 0,5M e 16 ml de água. Deixe esfriar e filtre. Use o filtrado para os ensaios.

***α, α'*-Dipiridila, reagente.** * Dissolva 0,01 g do reagente sólido em 0,5 ml de ácido clorídrico 0,1M. Alternativamente, dissolva 0,01 g do reagente em 0,5 ml de etanol. O reagente é muito caro e por isso é melhor usar o mínimo de quantidade necessária.

Dissódio, hidrogenoarseniato de (0,25M). Dissolva 76 g de hidrogenoarseniato de dissódio, $Na_2HAsO_4.7H_2O$, em água e dilua a solução para 1 litro.

Dissódio, hidrogenofosfato de (0,033M). Dissolva 12 g de hidrogenoortofosfato de dissódio dodecahidratado, $Na_2HPO_4.12H_2O$, ou 6 g de hidrogenoortofosfato de dissódio dihidratado, $Na_2HPO_4.2H_2O$, ou 4,2 g de hidrogenoortofosfato de dissódio anidro, Na_2HPO_4, em água e dilua para 1 litro.

Dissódio, tetracetato etilenodiamino de (5%). Dissolva 5 g de tetracetato etilenodiamino de dissódio dihidratado, $[CH_2N(CH_2COOH).CH_2.COONa]_2.H_2O$ (Na_2EDTA), em água e dilua para 100 ml.

Ditizona. Veja difeniltiocarbazona.

Enxofre, dióxido de (ácido sulfuroso) solução aquosa saturada. ** Borbulhe dióxido de enxofre gasoso através de um tubo de vidro fino em 200 ml de água, até que a solução se torne saturada. O gás pode ser retirado de um cilindro ou proveniente de hidrogenossulfito de sódio (dissulfito de sódio) sólido, $NaHSO_3$, e ácido sulfúrico diluído (M). A solução deve ser bem tampada.

Enxofre gasoso, dióxido de. Este gás é disponível comercialmente em estado liquefeito em garrafões de alumínio, dos quais ele pode ser retirado. Alternativamente, pode ser produzido a partir de sulfito de sódio e ácido sulfúrico 1:1. O reagente sólido deve ser colocado num frasco de fundo arredondado, que pode ser aquecido. O ácido é mantido num funil com uma torneira, inserido num dos orifícios do frasco. Adicionando ácido sulfúrico ao sólido, e por aquecimento suave, o dióxido de enxofre gasoso penetra através do segundo orifício do frasco, que pode ser lavado em ácido sulfúrico concentrado.

Estanho (II), cloreto de (saturado). * Agite 2,5 g de cloreto de estanho (II) dihidratado, $SnCl_2.2H_2O$, em 5 ml de ácido clorídrico concentrado. Deixe o sólido assentar e use a solução límpida para os ensaios.

Estanho (II), cloreto de (0,25M). * Dissolva 56,5 g de cloreto de estanho (II) dihidratado, $SnCl_2.2H_2O$, numa mistura fria de 100 ml de ácido clorídrico concentrado e 80 ml de água; então, dilua com água para 1 litro. Para impedir a oxidação, coloque um pequeno pedaço de estanho metálico granulado no fundo da solução.

Estanho (IV), cloreto de, reagente ** (para remoção de fosfato). Dissolva 5 g de cloreto de estanho (IV), $SnCl_4$, em 5 ml de água. Prepare o reagente na hora.

Estrôncio, cloreto de (0,25M). Dissolva 66,7 g de cloreto de estrôncio hexahidratado, $SrCl_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Estrôncio, nitrato de (0,25M). Dissolva 52,9 g de nitrato de estrôncio, $Sr(NO_3)_2$, em água e dilua para 1 litro.

Estrôncio, sulfato de (saturado). Agite 0,1 g de sulfato de estrôncio, $SrSO_4$, com 100 ml de água e deixe repousar por 24 horas. Empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Etanol (80%). Adicione 16 ml de água a 80 ml de etanol a 96%.

Etanol (álcool etílico) (96%). O produto comercial contém cerca de 95-96% de C_2H_5OH e tem uma densidade de 0,81 g cm^{-3}. Ele é inflamável e deve ser guardado numa caixa de metal ou na capela.

Etilamina (M). Dissolva 4,5 g de etilamina, $C_2H_5NH_2$, em água e dilua para 100 ml. Alternativamente, dilua 7 ml de solução de etilamina a 70% com água para 100 ml.

Etilenodiamino (diaminoetano). O produto comercial é um líquido com uma densidade de 0,90 g cm^{-3}.

o-**Fenantrolina** (0,1%). Dissolva 0,1 g de 1,10-fenantrolina hidratada, $C_{12}H_8N_2.H_2O$, em 100 ml de água.

p-**Fenetidina** (0,1%). Dissolva 0,1 g de *p*-fenetidina, $C_2H_5OC_2H_4NH_2$, em 100 ml de ácido clorídrico 2M.

p-**Fenetidina, cloridrato de** (2%). * Dissolva 2 g de *p*-fenetidina, $C_2H_5O.$ $.C_6H_4.NH_2$, em 5 ml de ácido clorídrico concentrado e dilua com água para 1 litro (a dissolução completa pode ocorrer somente após a diluição).

Fenilarsônico, ácido (10%). ** Agite 1 g de ácido fenilarsônico, $C_6H_5AsO(OH)_2$, com 10 ml de água.

Fenilidrazina, reagente. * Dissolva 1 g de fenilidrazina, $C_6H_5.NH.NH_2$, em 2 ml de ácido acético glacial.

Fenolftaleína (0,5%). Dissolva 0,5 g de fenolftaleína, $C_6H_4(COOH)$. $.CH(C_6H_4OH)_2$, em 100 ml de etanol.

Ferro (III), cloreto de (0,5M). Dissolva 135,2 g de cloreto de ferro (III) hexahidratado em água, adicione alguns mililitros de ácido clorídrico concentrado, se necessário, e dilua com água para 1 litro. Se a solução escurecer, adicione mais ácido clorídrico.

Ferro (III), periodato de, reagente. * Dissolva 2 g de periodato de potássio, KIO_4, em 10 ml de solução 2M de hidróxido de potássio recém-preparada. Dilua com água para 50 ml, adicione 2 ml de solução 0,5M de cloreto de ferro (III) e dilua com hidróxido de potássio 2M para 100 ml.

Ferro (II), sulfato de (saturado). ** Adicione 5 ml de água a 1 g de sulfato de ferro (II), $FeSO_4.7H_2O$. Agite bem a frio. Decante o líquido

sobrenadante que deve ser usado para os ensaios. O reagente deve ser recém-preparado.

Ferro (II), sulfato de (0,5M). * Dissolva 139 g de sulfato de ferro (II) heptahidratado, $FeSO_4 . 7H_2O$, ou 196 g de sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado (sal de Mohr, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$), numa mistura fria de 500 ml de água e 50 ml de ácido sulfúrico M, e dilua a solução com água para 1 litro.

Ferro (III), sulfato de (25%). Aqueça 5 g de sulfato de ferro (III), $Fe_2(SO_4)_3$, com 15 ml de água. Após completa dissolução e resfriamento, dilua com água para 20 ml.

Ferro (III), tiocianato de (0,05M). Dissolva 1,35 g de cloreto de ferro (III) hexahidratado, $FeCl_3 . 6H_2O$, e 2 g de tiocianato de potássio, KSCN, em água e dilua a solução para 100 ml.

Ferron (0,2%). * Dissolva 0,2 g de ferron (8-hidroxi-7-iodoquinoleína-5-ácido sulfônico), $C_9H_6O_4NSI$, em 100 ml de água.

Fluoresceína, reagente. A 1 g de fluoresceína, $C_{20}H_{12}O_5$ (índice de cor 45350), adicione uma mistura de 50 ml de etanol e 50 ml de água. Agite, deixe repousar por 24 horas e filtre a solução.

Formaldeído (10%). * Dilua 10 ml de solução de formaldeído a 40% (formalina) com 30 ml de água.

Formaldeído, solução de (40%). A solução de formaldeído comercial contém cerca de 40 g de HCHO por 100 ml. Normalmente, contém uma quantidade de metanol como estabilizador; possui um odor picante característico. Se guardado a frio por longo tempo, separa-se da solução o sólido paraldeído.

Formaldeído (4%) — **carbonato de sódio** (0,05M), **reagente.** ** A 50 ml de água, adicione 10 ml de carbonato de sódio 0,5M e 10 ml de solução de formaldeído a 40% e dilua a mistura para 100 ml. O reagente decompõe-se em repouso.

Formaldoxima (2,5%). * Dissolva 2,5 g de cloridrato de formaldoxima, $(CH_2{:}NOH)_3 . HCl$, em 100 ml de água.

Fosfomolíbdico, ácido (5%). * Dissolva 0,5 g de ácido dodecamolibdofosfórico com 24 moléculas de água de hidratação, $H_3PO_4 . 12MoO_3 . 24H_2O$, em 10 ml de água. A solução não se conserva bem.

Fosfórico, ácido (concentrado). O ácido fosfórico concentrado é um líquido viscoso, límpido, incolor, com uma alta densidade (1,75 g cm^{-3}). Contém 88% (peso/peso) de H_3PO_4 (ou 1,54 g de H_3PO_4 por mililitro) e é aproximadamente 16 molar.

Fosfórico, ácido (M). Dilua 63,7 ml de ácido fosfórico concentrado com água para 1 litro.

Fucsina (0,1%). Dissolva 0,1 g de fucsina (magenta, índice de cor 42500) em 100 ml de água.

Fucsina (0,015%). Dissolva 0,015 g de fucsina (magenta, índice de cor 42500) em 100 ml de água.

α-Furildioxima (10%). ** Dissolva 1 g de α-furildioxima, $C_{10}H_8O_4N_2$, em 10 ml de álcool.

Galocianina (1%).** Dissolva 1 g de galocianina, $C_{15}H_{12}O_5N_2$, em 100 ml de água.

Goma de amido, solução de. * Faça a suspensão de 0,5 g de goma de amido solúvel em 5 ml de água e derrame em 20 ml de água que acabou de ser fervida. Misture, deixe esfriar, quando então a solução se torna límpida.

Hexacloroplatínico (IV), ácido (26% ou 0,5M). Dissolva 2,6 g de ácido hexacloroplatínico (IV), $H_2[PtCl_6].6H_2O$, em 100 ml de água.

Hidrazina, sulfato de (saturado). * Adicione 5 ml de água a 2 g de sulfato de hidrazina, $N_2H_4H_2SO_4$, e sature a solução, agitando vigorosamente.

Hidrogênio, peróxido de (concentrado). * A solução de peróxido de hidrogênio comercial concentrado (o chamado "100 volumes") contém 30% de H_2O_2 (peso/peso). Às vezes, contém pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou material orgânico como estabilizador; seu manuseio deve ser feito com cuidado.

Hidrogênio, peróxido de (10%). * Adicione 60 ml de água a 30 ml de peróxido de hidrogênio concentrado (30%) e misture.

Hidrogênio, peróxido de (3%, aprox. M). * Dilua 100 ml de peróxido de hidrogênio concentrado ("100 volumes") com água para 1 litro.

Hidrogênio, sulfeto de (solução saturada, cerca de 0,1M). ** Sature 250 ml de água com gás sulfídrico, obtido no aparelho de Kipp. A solução contém aproximadamente 4 g de H_2S por litro. A solução pode ser conservada por uma semana.

Hidrogênio gasoso, sulfeto de (ou gás sulfídrico). Este gás pode ser obtido num aparelho de Kipp, empregando sulfeto de ferro (II) sólido, FeS, e solução 1:1 (6M) de ácido clorídrico. O gás pode ser lavado, borbulhando-o na água.

Hidroxilamina, cloridrato de (10%). * Dissolva 10 g de cloreto de hidroxilamônio, $NH_2OH.HCl$, em água e dilua para 100 ml.

8-Hidroxiquinoleína (5%). * Dissolva 5 g de 8-hidroxiquinoleína, C_9H_7ON, numa mistura de 90 ml de água e 10 ml de ácido sulfúrico M. O reagente mantém-se estável por vários meses.

8-Hidroxiquinoleína (2% em ácido acético). * Dissolva 2 g de 8-hidroxiquinoleína, C_9H_7ON, em 100 ml de ácido acético 2M.

8-Hidroxiquinoleína (1% em álcool). * Dissolva 1 g de 8-hidroxiquinoleína, C_9H_7ON, em 100 ml de etanol a 96%.

Hipofosforoso, ácido (50%). O reagente comercial contém 49-53% de HPO_2 puro e tem uma densidade de 1,2 g cm^{-3}. Dilua a solução com 4 volumes de água para os ensaios.

Índigo, solução de (1%). Dissolva 0,1 g de índigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (índice de cor 73000), em 10 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Indol (0,015%). Dissolva 15 mg de indol, $C_6H_4.NH.CH.CH$, em 100 ml de etanol.

Iodo (triiodeto de potássio) (0,05M). Dissolva 12,7 g de iodo, I_2, e 25 g de iodeto de potássio, KI, em água, e dilua para 1 litro. Não manipule o iodo com espátula metálica ou plástica; empregue uma colher de porcelana ou vidro.

Iodo (triiodeto de potássio) (0,005M). Dilua 10 ml de solução 0,05M de iodo com água para 100 ml.

Lantânio, nitrato de (0,1M). Dissolva 4,33 g de nitrato de lantânio hexahidratado, $La(NO_3)_3.6H_2O$, em 100 ml de água.

Lítio, cloreto de (M). Dissolva 42,4 g de cloreto de lítio anidro, LiCl, ou 60,4 g de cloreto de lítio monohidratado, $LiCl.H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Magnesiana, mistura (0,5M para magnésio). Dissolva 102 g de cloreto de magnésio hexahidratado, $MgCl_2.6H_2O$, e 107 g de cloreto de amônio, NH_4Cl, em água, dilua para 500 ml, adicione 50 ml de amônia concentrada e dilua a solução para 1 litro com água.

Magnésio, cloreto de (0,5M). Dissolva 101,7 g de cloreto de magnésio hexahidratado, $MgCl_2.6H_2O$, em água e dilua a solução para 1 litro.

Magnésio, nitrato de, reagente (amoniacal) (0,5M para magnésio). Dissolva 128 g de nitrato de magnésio hexahidratado, $Mg(NO_3)_2.6H_2O$, e 160 g de nitrato de amônio, NH_4NO_3, em água, adicione 50 ml de amônia concentrada e dilua com água para 1 litro.

Magnésio, sulfato de (M). Dissolva 246,5 g de sulfato de magnésio heptahidratado, $MgSO_4.7H_2O$, em água e dilua a solução para 1 litro.

Magnésio, sulfato de (0,5M). Dissolva 123,2 g de sulfato de magnésio heptahidratado, $MgSO_4.7H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Manganês (II), cloreto de (saturado). Aqueça 7 g de cloreto de manganês (II) tetrahidratado, $MnCl_2.4H_2O$, com 3 ml de água em banho-maria até a completa dissolução. Deixe esfriar e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Manganês (II), cloreto de (saturado em HCl). Adicione 5 ml de ácido clorídrico concentrado a 7 g de cloreto de manganês (II) tetrahidratado, $MnCl_2.4H_2O$. Agite e deixe repousar por 24 horas e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Manganês (II), cloreto de (0,25M). Dissolva 49,5 g de cloreto de manganês (II) tetrahidratado, $MnCl_2.4H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Manganês (II), nitrato de – nitrato de prata, reagente. * Dissolva 2,87 g de nitrato de manganês (II) hexahidratado, $Mn(NO_3)_2.6H_2O$, em 40 ml de água. Adicione uma solução de 3,55 g de nitrato de prata, $AgNO_3$, em 40 ml de água e dilua a mistura para 100 ml. Neutralize a solução com hidróxido de sódio 2M até que comece a formar um precipitado preto. Filtre e guarde a solução num frasco escuro.

Manganês (II), nitrato de – nitrato de prata – fluoreto de potássio, reagente. * Adicione uma solução de 3,5 g de fluoreto de potássio em 50 ml de água a 100 ml de reagente nitrato de manganês (II) – nitrato de prata. Ferva, filtre o precipitado preto a frio e use a solução límpida para os ensaios.

Manganês (II), sulfato de (saturado). Agite 4 g de sulfato de manganês (II) tetrahidratado, $MnSO_4.4H_2O$, com 6 ml de água. Deixe repousar por 24 horas. Use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Manganês (II), sulfato de (0,25M). Dissolva 55,8 g de sulfato de manganês (II) tetrahidratado, $MnSO_4.4H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Manitol (10%). * Dissolva 10 g de manitol, $C_6H_{14}O_6$, em água e neutralize a solução com hidróxido de sódio 0,01M, utilizando o azul de bromotimol como indicador, até que a cor da solução passe a verde.

Mercúrio (II), cloreto de (5% em álcool). Dissolva 1 g de cloreto de mercúrio (II), $HgCl_2$, em 20 ml de etanol.

Mercúrio (II), cloreto de (saturado). Agite 7 g de cloreto de mercúrio (II), $HgCl_2$, com 100 ml de água. Deixe repousar por 24 horas e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Mercúrio (II), cloreto de (0,05M). Dissolva 13,9 g de cloreto de mercúrio (II), $HgCl_2$, em água e dilua para 1 litro.

Mercúrio (I), cloreto de, suspensão (calomelano). * Adicione 1 ml de ácido clorídrico 2M a 5 ml de nitrato de mercúrio (I) 0,05M. Lave o precipitado cinco vezes, por decantação, com 10 ml de água. Finalmente, faça uma suspensão do precipitado com 5 ml de água.

Mercúrio (I), nitrato de (0,05M). * Dissolva 28,1 g de nitrato de mercúrio (I) dihidratado, $Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$, numa mistura fria de 500 ml de água e 10 ml de ácido nítrico concentrado. Dilua com água para 1 litro. Adicione 1 gota de mercúrio metálico puro para impedir a oxidação.

Mercúrio (II), nitrato de (0,05M). Dissolva 17,1 g de nitrato de mercúrio (II) monohidratado, $Hg(NO_3)_2.H_2O$, em água e dilua a solução para 1 litro.

Mercúrio (II), sulfato de, reagente (0,2M). Adicione cuidadosamente 10 ml de ácido sulfúrico concentrado sob constante agitação a 40 ml de água. Dissolva nesta mistura 2,2 g de óxido de mercúrio (II).

Metanol (álcool metílico). O produto comercial é um líquido límpido, incolor, com um odor característico. Ferve a 64,7°C e tem uma densidade de 0,79 g cm^{-3}. É VENENOSO (causando cegueira e, no final, a morte) e, portanto, nunca deve ser provado.

Metila, acetato de, $CH_3COO.CH_3$. O solvente comercial é um líquido com um odor agradável. Tem uma densidade de 0,93 g cm^{-3}.

4-Metil-1:2-dimercapto benzeno ** (reagente ditiol). Dissolva 0,2 g de 4-metil-1:2-dimercapto benzeno em 100 ml de hidróxido a 1%. Se os íons estanho (IV) estão sendo testados, adicione 0,5 g de ácido tioglicólico à solução.

Metileno, azul-de- (0,1%). Dissolva 0,1 g de azul-de-metileno (índice de cor 52015) em 100 ml de água.

Metiletilcetona CH_3-CO-C_2H_5 (butanona-2). O produto comercial é um líquido límpido com um odor característico. Tem uma densidade de 0,803 g cm^{-3} e ponto de ebulição de 80°C.

2-Metil-tetrahidroxifurano (tetrahidrosilvano), $C_5H_{10}O$. O solvente comercial é um líquido límpido com uma densidade de 0,85 g cm^{-3} e um ponto de ebulição em torno de 79-80°C.

Nessler, reagente de. * Dissolva 10 g de iodeto de potássio em 10 ml de água (solução *a*). Dissolva 6 g de cloreto de mercúrio (II) em 100 ml de água (solução *b*). Dissolva 45 g de hidróxido de potássio em água e dilua para 80 ml (solução *c*). Adicione a solução *b* à solução *a*, gota a gota, até que se forme um ligeiro precipitado permanente; então, adicione a solução *c*, misture e dilua com água para 200 ml. Deixe repousar durante a noite e decante a solução límpida que deve ser usada para o ensaio.

Níquel, cloreto de (0,5M). Dissolva 119 g de cloreto de níquel hexahidratado, $NiCl_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Níquel, sulfato de (0,5M). Dissolva 140 g do reagente sulfato de níquel (composição aproximada $NiSO_4.7H_2O$) em água e dilua para 1 litro.

Nitrazina, amarelo de (0,1%). Dissolva 0,1 g de amarelo de nitrazina (2,4-dinitrobenzeno-azo)-1-naftol-4,8-ácido dissulfônico, sal de dissódio (índice de cor 14890) em 100 ml de água.

Nítrico, ácido (concentrado). O ácido nítrico concentrado, disponível no comércio, é uma solução com aspecto de água, com uma densidade de

1,42 g cm^{-3}. Contém 69,5% (peso/peso) de HNO_3 ou 0,99 g de HNO_3 por mililitro. É aproximadamente 15,6 molar. Fumaças nitrosas dão ao reagente, um tanto decomposto, uma cor marrom avermelhada. Seu manuseio deve ser feito com cuidado, usando luvas e proteção para os olhos.

Nítrico, ácido (83%). Misture 68,0 ml de ácido nítrico concentrado (70%) com 66,2 ml de ácido nítrico fumegante (95%).

Nítrico, ácido (1:1 ou 8M). Adicione cuidadosamente 500 ml de ácido nítrico concentrado a 500 ml de água.

Nítrico, ácido (2M). Derrame 128 ml de ácido nítrico concentrado em 500 ml de água e dilua para 1 litro.

Nítrico, ácido (0,4M). Dilua 20 ml de ácido nítrico 2M com água para 100 ml.

o-**Nitrobenzaldeído** (0,5%). * Dissolva 5 mg de 2-nitrobenzaldeído, $NO_2.C_6H_4.CHO$, em 1 ml de hidróxido de sódio 2M.

p-**Nitrobenzeno-azo-ácido cromotrópico** (0,005%). * Dissolva 5 mg de 4-(4-nitrofenil-azo)-ácido cromotrópico, sal de sódio (cromotropo 2B, índice de cor 16575) em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

p-**Nitrobenzeno-azo-α-naftol** (0,5%). * Dissolva 0,5 g de 4-(4-nitrofenil--azo)-1-naftol (magneson II), $NO_2.C_6H_4.N{:}N.C_{10}H_6.OH$, numa mistura de 10 ml de hidróxido de sódio 2M e 10 ml de água. Dilua a solução para 100 ml.

p-**Nitrobenzeno-azo-orcinol** (0,025%). * Dissolva 25 mg de 4-(4-nitrofenil-azo)-orcinol, $NO_2.C_6H_4.N{:}N.C_6H_2(OH)_2.CH_3$, em 50 ml de hidróxido de sódio 2M, e dilua a solução com água para 100 ml.

p-**Nitrobenzeno-azo-resorcinol** (0,5%). * Dissolva 0,5 g de 4-nitrobenzeno-azo-resorcinol [4-(4-nitrofenil-azo)-resorcinol ou magneson], $NO_2.$ $.C_6H_4.N{:}N.C_6H_2(OH)_2CH_3$, numa mistura de 10 ml de hidróxido de sódio 2M e 10 ml de água. Dilua a solução com água para 100 ml.

p-**Nitrobenzeno-diazônio, cloreto de.** ** Dissolva 1 g de 4-nitroanilina, $NO_2.C_6H_4.NH_2$, em 25 ml de ácido clorídrico 2M e dilua com água para 160 ml. Esfrie, adicione 20 ml de solução de nitrito de sódio a 5% e agite até dissolver o precipitado. O reagente torna-se turvo, mas pode ser empregado de novo após a filtração.

m-**Nitrobenzóico, ácido** (saturado). * Dissolva 1 g de ácido 3-nitrobenzóico, $NO_2.C_6H_4.COOH$, em 250 ml de água, aquecendo a mistura em banho-maria. Deixe esfriar e filtre.

4-Nitroftaleno-diazoamino-azobenzeno (0,02%). ** Dissolva 0,02 g de cadíon 2B, $NO_2.C_{10}H_6.N{:}N.NH.C_6H_4.N{:}N.C_6H_5$, em 100 ml de etanol ao qual tenha sido adicionado 1 ml de hidróxido de potássio 2M.

Nitron, reagente (5%). * Dissolva 5 g de nitron ($C_{20}H_{16}N_4$) em 100 ml de ácido acético 2M.

α-**Nitroso-β-naftol** (1%). Dissolva 1 g de 1-nitroso-2-naftol, $C_{10}H_6$ (OH)NO, em 100 ml de ácido acético 1:1. Em vez do ácido acético, podem ser usados 100 ml de etanol ou acetona.

Ósmio, tetróxido de (1%). Dissolva 1 g de tetróxido de ósmio (ácido ósmico), OsO_4, em 10 ml de H_2SO_4 M e dilua com água para 100 ml. A solução é comercialmente disponível.

Ouro (III), cloreto de (0,33M para ouro). Dissolva 13,3 g de tetracloroaurato (III) de sódio dihidratado, $NaAuCl_4.2H_2O$, em água e dilua para 100 ml. Alternativamente, dissolva 6,57 g de ouro metálico em 50 ml de

água-régia, evapore a solução à secura e dissolva o resíduo em 100 ml de água.

Oxálico, ácido (saturado). Agite 1 g de ácido oxálico dihidratado, $(COOH)_2.2H_2O$, com 10 ml de água e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Oxálico, ácido (0,5M). Dissolva 63 g de ácido oxálico dihidratado, $(COOH)_2.2H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Oxálico, ácido (2%). Dissolva 2 g de ácido oxálico dihidratado, $(COOH)_2.2H_2O$, em 100 ml de água.

Oxina. Veja 8-hidroxiquinoleína.

Paládio, cloreto de (1%). Dissolva 1 g de cloreto de paládio, $PdCl_2$, em água e dilua para 100 ml.

Perclórico, ácido (concentrado). A solução de ácido perclórico concentrado é um líquido límpido, incolor, com uma densidade de 1,54 g cm^{-3} e contém 60% (peso/peso) de $HClO_4$ (ou 0,92 g de $HClO_4$ por mililitro). É aproximadamente 9,2 molar.

Perclórico, ácido (2M). Dilua 216 ml de ácido perclórico concentrado com água para 1 litro.

Picrolônico, ácido (saturado). * Agite 1 g de ácido picrolônico, $C_{10}H_7O_5N_4$, com 5 ml de água e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Piridina. O solvente puro é um líquido límpido, incolor, com um odor característico. Tem um peso específico de 0,98 g cm^{-3} e ferve a 113°C.

Pirocatecol (10%). * Dissolva 10 g de catecol (*o*-dihidroxibenzeno), $C_6H_4(OH)_2$, em água e dilua para 100 ml.

Pirogalol (10%). * Dissolva 0,5 g de pirogalol, $C_6H_3(OH)_3$, em 5 ml de água. O reagente decompõe-se rapidamente.

Pirrol (1%). * Dissolva 1 g de pirrol, C_4H_5N, em 100 ml de etanol (isento de aldeído).

Potássio, acetato de (M). Dissolva 98,1 g de acetato de potássio, CH_3COOK, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, antimoniato de (0,2M). Dissolva 10,5 g de antimoniato de potássio, $K[Sb(OH)_6]$, em água e dilua a solução para 200 ml. Alternativamente, dissolva 6,47 g de óxido de antimônio (V), Sb_2O_5, em 100 ml de ácido clorídrico 1:1 e dilua a solução para 200 ml. A solução não deve ser guardada.

Potássio, benzoato de (0,5M). Dissolva 80,1 g de benzoato de potássio, C_6H_5COOK, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, bromato de (saturado). Adicione 100 ml de água a 7 g de bromato de potássio, $KBrO_3$, e agite. Deixe repousar por 24 horas e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Potássio, bromato de (0,1M). Dissolva 16,7 g de bromato de potássio, $KBrO_3$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, brometo de (0,1M). Dissolva 11,9 g de brometo de potássio, KBr, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, cianato de (0,2M). Dissolva 16,2 g de cianato de potássio, KOCN, em água e dilua a solução para 1 litro.

Potássio, cianeto de (10%) ** (VENENO). Dissolva 1 g de cianeto de potássio, KCN, em 10 ml de água. Descarte a solução imediatamente após o uso.

Potássio, cianeto de (M) * (VENENO). Dissolva 0,61 g de cianeto de potássio, KCN, em 10 ml de água. Descarte o reagente imediatamente após o uso.

Potássio, cianeto de (0,1M) * (VENENO). Dissolva 0,61 g de cianeto de potássio em água e dilua para 100 ml. A solução não deve ser estocada por longo período de tempo, pois ela absorve o dióxido de carbono do ar, liberando cianeto de hidrogênio gasoso (gás cianídrico)

$$2CN^- + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCN\uparrow + CO_3^{2-}$$

e assim a solução tem cheiro de cianeto de hidrogênio.

Potássio, clorato de (saturado). Adicione 100 ml de água a 7 g de clorato de potássio, $KClO_3$, e agite. Deixe repousar por 24 horas e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Potássio, clorato de (0,1M). Dissolva 12,6 g de clorato de potássio, $KClO_3$, em água e dilua a solução para 1 litro.

Potássio, cloreto de (saturado) Adicione 70 ml de água a 30 g de cloreto de potássio e aqueça em banho-maria até todo o sólido se dissolver. Derrame a solução quente num frasco de reagente de 100 ml e deixe esfriar. Alguma quantidade de KCl sólido cristaliza-se por resfriamento. Use o líquido límpido para as reações.

Potássio, cloreto de (M). Dissolva 74,6 g de cloreto de potássio, KCl, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, cromato de (saturado). Adicione 100 ml de água a 60 g de cromato de potássio e aqueça em banho-maria. Após a completa dissolução, deixe esfriar. Use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Potássio, cromato de (0,1M). Dissolva 19,4 g de cromato de potássio, K_2CrO_4, e dilua a solução para 1 litro.

Potássio, dicromato de (0,1M). Dissolva 29,4 g de dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, fluoreto de (0,1M). Dissolva 5,81 g de fluoreto de potássio anidro, KF, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, hexacianocobaltato (III) de, reagente (4%). Dissolva 4 g de hexacianocobaltato (III) de potássio (cobalticianeto de potássio), $K_3[Co(CN)_6]$, e 1 g de clorato de potássio, $KClO_3$, em água e dilua para 100 ml.

Potássio, hexacianoferrato (II) de, (ferrocianeto de potássio) (0,025M). Dissolva 10,5 g de hexacianoferrato (II) de potássio trihidratado, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, hexacianoferrato (III) de, (ferricianeto de potássio) (0,033M). * Dissolva 10,98 g de hexacianoferrato (III) de potássio, $K_3[Fe(CN)_6]$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, hidróxido de (2M). Adicione 50 ml de água a 112 g de hidróxido de potássio, KOH. Agite a mistura várias vezes, até todo o sólido se dissolver. A mistura se aquece consideravelmente. Deixe esfriar e dilua com água para 1 litro.

Potássio, iodato de (0,1M). Dissolva 21,4 g de iodato de potássio, KIO_3, em 500 ml de água quente. Deixe esfriar e dilua para 1 litro.

Potássio, iodeto de (6M). ** Dissolva 5 g de iodeto de potássio, KI, em 5 ml de água.

Potássio, iodeto de (10%). Dissolva 1 g de iodeto de potássio, KI, em água e dilua para 10 ml.

Potássio, iodeto de (0,1M). Dissolva 16,6 g de iodeto de potássio, KI, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, nitrato de (0,1M). Dissolva 10,1 g de nitrato de potássio, KNO_3, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, nitrito de (saturado). ** Adicione 1 ml de água a 2 g de nitrito de potássio, KNO_2, e agite a frio. Empregue o líquido límpido sobrenadante para o ensaio.

Potássio, nitrito de (50%). ** Dissolva 5 g de nitrito de potássio, KNO_2, em 5 ml de água. A solução decompõe-se em poucas horas.

Potássio, nitrito de (0,1M). ** Dissolva 0,9 g de nitrito de potássio, KNO_2, em água e dilua para 100 ml.

Potássio, periodato de (saturado). * Adicione 20 ml de água a 0,1 g de periodato de potássio e aqueça em banho-maria até a dissolução. Deixe esfriar e empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Potássio, permanganato de (0,02M). Dissolva 3,16 g de permanganato de potássio, $KMnO_4$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, permanganato de (0,004M). Dilua 4 ml de solução 0,02M de permanganato de potássio com água para 20 ml.

Potássio, persulfato de (0,1M). * Dissolva 27,0 g de persulfato de potássio, $K_2S_2O_8$, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, selenato de (0,1M). Dissolva 22,1 g de selenato de potássio, K_2SeO_4, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, sulfato de (saturado). Agite 10 g de sulfato de potássio, K_2SO_4, com 90 ml de água. Deixe repousar por 24 horas e use o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Potássio, telurito de (0,1M). Dissolva 25,4 g de telurito de potássio, K_2TeO_3, em água e dilua para 1 litro.

Potássio, tiocianato de (10%). Dissolva 1 g de tiocianato de potássio em 10 ml de água.

Potássio, tiocianato de (0,1M). Dissolva 9,72 g de tiocianato de potássio, KSCN, em água e dilua para 1 litro.

Prata, nitrato de (20%). Dissolva 2 g de nitrato de prata, $AgNO_3$, em água e dilua para 10 ml.

Prata, nitrato de (0,1M). Dissolva 16,99 g de nitrato de prata, $AgNO_3$, em água e dilua para 1 litro. Guarde a solução num frasco escuro.

Prata, sulfato de (saturado, cerca de 0,02M). Adicione 100 ml de água a 1 g de sulfato de prata, Ag_2SO_4, e agite. Deixe repousar por 24 horas e empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios. Alternativamente, aqueça a mistura em banho-maria, até a completa dissolução, e deixe esfriar.

Prata, sulfato de (amoniacal, 0,25M). ** Dissolva 7,8 g de sulfato de prata, Ag_2SO_4, em 50 ml de solução de amônia 2M e dilua com água para 100 ml. O reagente deve ser recém-preparado e descartado após o uso. Os reagentes velhos podem causar sérias explosões.

Propilarsônico, ácido (5%). ** Dissolva 0,5 g de ácido propilarsônico, $CH_3CH_2CH_2AsO(OH)_2$, em 10 ml de água.

Quinaldico, ácido (1%). * Dissolva 1 g de ácido quinaldico, $C_{10}H_7O_2N$, em 5 ml de hidróxido de sódio 2M e dilua com água para 100 ml.

Quinalizarina (0,05%, em NaOH). * Dissolva 0,05 g de quinalizarina numa mistura de 50 ml de água e 5 ml de hidróxido de sódio 2M. Dilua a solução com água para 100 ml.

Quinalizarina (0,05% em piridina). * Dissolva 0,01 g de quinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantraquinona) em 2 ml de piridina e dilua a solução com acetona para 20 ml.

Quinalizarina (0,02%). * Dissolva 0,02 g de quinalizarina (1,2,5,8--tetrahidroxiantraquinona) em 100 ml de etanol.

Rochelle, sal de. Veja tartarato de sódio e potássio.

Rodamina-B (0,01%). Dissolva 0,01 g de rodamina-B, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (índice de cor 45170), em 100 ml de água; para a preparação de uma solução mais concentrada, veja Seção **III.15**, reação 7.

Rubeânico, ácido (0,5%). ** Dissolva 0,5 g de ácido rubeânico (ou ditiooxamida), $NH_2.CS.CS.NH_2$, em etanol a 95% e dilua o solvente para 100 ml. A solução decompõe-se rapidamente e deve ser recém-preparada.

Rubeânico, ácido (0,02%). ** Dissolva 20 mg de ácido rubeânico (ditiooxamida), $NH_2.CS.CS.NH_2$, em 100 ml de ácido acético glacial. O reagente deve ser recém-preparado.

Salicilaldoxima (1%). * Dissolva 1 g de salicilaldoxima, $C_6H_4.CH(NOH).OH$, em 5 ml de etanol (96%) a frio e derrame a solução, gota a gota, em 95 ml de água a uma temperatura não excedente a 80°C. Agite a mistura até se tornar límpida e filtre, se necessário.

Sebácico, ácido (saturado). Misture 5 g de ácido sebácico $(C_4H_8COOH)_2$ com 95 ml de água e agite. Deixe repousar por 24 horas e empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Selenioso, ácido (0,1M). Dissolva 11,1 g de dióxido de selênio, SeO_2, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, acetato de (saturado). Dissolva 53 g de acetato de sódio trihidratado, $CH_3COONa.3H_2O$, em 70 ml de água quente. Deixe esfriar e dilua para 100 ml.

Sódio, acetato de (2M). Dissolva 272 g de acetato de sódio trihidratado, $CH_3COONa.3H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, arseniato de (0,1M). Dissolva 31,2 g de hidrogenoarseniato de dissódio heptahidratado, $Na_2HAsO_4.7H_2O$, em água à qual tenham sido adicionados 10 ml de ácido clorídrico concentrado.

Sódio, arsenito de (0,1M). Dissolva 13,0 g de metarsenito de sódio, $NaAsO_2$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, azida de - iodo, reagente. * Dissolva 3 g de azida de sódio, NaN_3, em 100 ml de solução de iodo 0,05M (triiodeto de sódio).

Sódio, carbonato de (saturado, cerca de 1,5M). Dissolva 4 g de carbonato de sódio anidro, Na_2CO_3, em 25 ml de água.

Sódio, carbonato de (0,5M). Dissolva 53 g de carbonato de sódio anidro, Na_2CO_3, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, carbonato de (0,05M). Dilua 10 ml de carbonato de sódio 0,5M com água para 100 ml.

Sódio, citrato de (0,5M). * Dissolva 147 g de citrato de sódio dihidratado, $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, cloreto de (M). Dissolva 58,4 g de cloreto de sódio, NaCl, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, cloreto de (0,1M). Dissolva 5,84 g de cloreto de sódio, NaCl, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, dissulfeto de (2M). * Inicialmente, prepare 100 ml de sulfeto de sódio 2M. Adicione a este líquido 8 g de enxofre finamente pulverizado e aqueça em banho-maria por 2 horas. Agite a mistura de vez em quando com bastão. Deixe a solução amarela esfriar e filtre, se necessário. A composição do produto é incerta; a fórmula Na_2S_x é freqüentemente usada e a substância chamada polissulfeto de sódio. Com as quantidades de reagentes mencionados, x é aproximadamente igual a 2.

Sódio, ditionito de (0,5M). ** Dissolva 10,5 g de ditionito de sódio di-hidratado, $Na_2S_2O_4.2H_2O$, em água e dilua para 100 ml. A solução deve ser recém-preparada.

Sódio, fluoreto de (0,1M). Dissolva 4,2 g de fluoreto de sódio, NaF, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, formiato de (M). * Dissolva 68 g de formiato de sódio, H.COONa, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, fosfito de (0,1M). ** Dissolva 2,16 g de fosfito de sódio pentahidratado, $Na_2HPO_3.5H_2O$, em água e dilua a solução para 100 ml. O reagente deve ser recém-preparado.

Sódio, hexafluorsilicato de (0,1M). * Dissolva 18,8 g de hexafluorsilicato de sódio, $Na_2[SiF_6]$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, hexanitritocobaltato (III) de (0,167M). * Dissolva 6,73 g de hexanitritocobaltato (III) de sódio (cobaltinitrito de sódio) em 100 ml de água.

Sódio, hidrogenocarbonato de (10%). Dissolva 10 g de hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio) em 80 ml de água fria, agitando. Dilua a solução para 100 ml.

Sódio, hidrogenocarbonato de (0,5M). Dissolva 42,0 g de hidrogenocarbonato de sódio, $NaHCO_3$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, hidrogenotartarato de (saturado). * Adicione 100 ml de água a 10 g de hidrogenotartarato de sódio monohidratado, $C_4H_5O_6Na.H_2O$, e agite. Deixe repousar por 24 horas e empregue o líquido límpido sobrenadante para os ensaios.

Sódio, hidróxido de (concentrado). Adicione 5 ml de água a 5 g de hidróxido de sódio sólido, NaOH, e misture. A dissolução inicialmente é lenta, mas torna-se rápida à medida que a mistura se aquece. Empregue o líquido frio para os ensaios.

Sódio, hidróxido de (20%, 5M). Dissolva 20 g de hidróxido de sódio em 30 ml de água; após a dissolução, dilua a solução para 100 ml. Guarde a solução num frasco plástico.

Sódio, hidróxido de (2M). Adicione 80 ml de água a 80 g de hidróxido de sódio sólido, NaOH. Cubra a mistura num béquer com um vidro de relógio e misture seu conteúdo de vez em quando. O calor liberado durante este processo assegura uma rápida dissolução. Deixe a solução esfriar e dilua com água para 1 litro.

Sódio, hidróxido de (0,01M). Dilua 0,5 ml de hidróxido de sódio 2M com água para 100 ml. A solução deve ser recém-preparada.

Sódio, hipobromito de (0,25M). ** A 50 ml de água de bromo recém--preparada, adicione hidróxido de sódio 2M, gota a gota, até que a solução se torne incolor (cerca de 50 ml).

Sódio, hipoclorito de (M). ** Este reagente é disponível comercialmente como uma solução, ou pode ser preparado em laboratório, saturando uma solução 2M de hidróxido de sódio com cloro gasoso. Esta operação deve ser efetuada na capela.

Sódio, hipofosfito de (0,1M). ** Dissolva 0,88 g de hipofosfito de sódio, NaH_2PO_2, em água e dilua para 100 ml.

Sódio, metafosfato de. ** Aqueça 1 g de hidrogenofosfato de sódio e amônio (sal microcósmico), $NH_4NaHPO_4 . 4H_2O$, num cadinho de porcelana até que os gases não sejam mais liberados. Dissolva o resíduo frio em 50 ml de água. O reagente deve ser recém-preparado.

Sódio, metavanadato de (0,1M). Dissolva 12,2 g de metavanadato de sódio, $NaVO_3$, em 100 ml de ácido sulfúrico M e dilua com água para 1 litro.

Sódio, nitrito de (5%). ** Dissolva 5 g de nitrito de sódio, $NaNO_2$, em água e dilua para 100 ml.

Sódio, nitroprussiato de, reagente. Rale 0,5 g de nitroprussiato de sódio dihidratado, $Na_2[Fe(CN)_5NO] . 2H_2O$, em 5 ml de água. Empregue a solução recém-preparada.

Sódio, 1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-dissulfonato de (1%). * Dissolva 1 g de 1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-dissulfonato de sódio, [sal-R-nitroso, $C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2NO$], em 100 ml de água.

Sódio, oxalato de (0,1M). Dissolva 13,4 g de oxalato de sódio em água e dilua para 1 litro.

Sódio, peróxido de (0,5M). ** Dissolva 3,9 g de peróxido de sódio, Na_2O_2, em água e dilua para 100 ml. A solução deve ser recém-preparada.

Sódio, pirofosfato de. ** Aqueça 1 g de hidrogenofosfato dissódico, $Na_2HPO_4 . 2H_2O$, num cadinho de porcelana até que a água não seja mais liberada. Dissolva o resíduo frio em 50 ml de água. O reagente deve ser recém--preparado.

Sódio, rodizonato de (0,5%). * Dissolva 0,5 g de rodizonato de sódio (sal de sódio do ácido rodizônico, $C_6O_6Na_2$) em 100 ml de água; a solução decompõe-se rapidamente.

Sódio, salicilato de (0,5M). Dissolva 80 g de salicilato de sódio, $C_6H_4(OH)COONa$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, selenato de (0,1M). Dissolva 36,9 g de selenato de sódio decahidratado, $Na_2SeO_4 . 10H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, selenito de (0,1M). Dissolva 17,3 g de selenito de sódio, Na_2SeO_3, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, silicato de (M). * Dilua 200 ml de solução de vidro solúvel comercial (30%) com água para 1 litro.

Sódio, succinato de (0,5M). Dissolva 135 g de succinato de sódio hexahidratado, $(CH_2COONa)_2 . 6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, sulfato de (0,1M). Dissolva 32,2 g de sulfato de sódio decahidratado, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, sulfeto de (2M). Adicione 20 ml de água a 16 g de hidróxido de sódio, NaOH, sólido; cubra o béquer com um vidro de relógio e agite a mistura suavemente, até a completa dissolução. Dilua a mistura com água para 100 ml. Retire 50 ml desta solução e sature com gás sulfídrico. Então, adicione o resto da solução de hidróxido de sódio a esta última.

Sódio, sulfito de (0,5M). * Dissolva 6,3 g de sulfito de sódio anidro, Na_2SO_3, ou 12,6 g de sulfito de sódio heptahidratado, $Na_2SO_3.7H_2O$, em água e dilua para 100 ml.

Sódio, telurato de (0,1M). Dissolva 27,4 g de telurato de sódio dihidratado, $Na_2TeO_4.2H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, telurito de (0,1M). Dissolva 22,2 g de telurito de sódio, Na_2TeO_3, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, tetraborato de (0,1M). Dissolva 38,1 g de tetraborato de sódio decahidratado (bórax), $Na_2B_4O_7.10H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, tetrafenilborato de (0,1M). ** Dissolva 3,42 g de tetrafenilborato de sódio, $Na[B(C_6H_5)_4]$, em 100 ml de água. A solução não deve ser guardada.

Sódio, tetrahidroxoestanato (II) de, reagente (0,125M). ** A 2 ml de cloreto de estanho (II) 0,25M, adicione solução 2M de hidróxido de sódio, sob agitação vigorosa, até que o precipitado se dissolva (são necessários cerca de 2 ml desta última). O reagente decompõe-se rapidamente; por isso, o reagente deve ser sempre recém-preparado.

Sódio, tiossulfato de (0,5M). Dissolva 124,1 g de tiossulfato de sódio pentahidratado, $Na_2S_2O_3.5H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio, tiossulfato de (0,1M). Adicione 8 ml de água a 2 ml de tiossulfato de sódio 0,5M e misture.

Sódio, tungstato de (0,2M). Dissolva 65,97 g de tungstato de sódio dihidratado, $Na_2WO_4.2H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Sódio e potássio, tartarato de (10%). * Dissolva 10 g de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado, $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ (sal de Rochelle ou sal de Seignette), em água e dilua para 100 ml.

Sódio e potássio, tartarato de (0,1M). * Dissolva 28,2 g de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado, $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ (sal de Rochelle ou sal de Seignette), em água e dilua para 1 litro.

Sulfúrico, ácido (concentrado). O reagente comercial é um líquido oleoso, incolor, com um elevado peso específico (1,84 g cm^{-3}). Contém 98% (peso/peso) de H_2SO_4 (ou 1,76 g de H_2SO_4 por mililitro) e é aproximadamente 18 molar. O reagente deve ser manuseado com muito cuidado, usando luvas de borracha e proteção para os olhos. Na diluição, o ácido sulfúrico concentrado deve ser derramado lentamente na água *(e nunca o contrário)*, agitando com bastão e, se necessário, esfriando. Traços do reagente devem ser removidos imediatamente da pele ou da roupa, lavando com grande quantidade de água.

Sulfúrico, ácido (3:2, cerca de 12M). Adicione cautelosamente 60 ml de ácido sulfúrico concentrado a 40 ml de água, sob constante agitação. Se a mistura ficar quente, deixe esfriar por um momento e então continue misturando.

Sulfúrico, ácido (8M). A 500 ml de água, adicione lentamente, sob constante agitação, 445 ml de ácido sulfúrico concentrado (se a mistura ficar muito quente, aguarde por 5 minutos para iniciar a diluição). Finalmente, quando a mistura estiver fria outra vez, dilua com água para 1 litro.

Sulfúrico, ácido (3M). A 50 ml de água, adicione, sob constante agitação, 16,6 ml de ácido sulfúrico concentrado, com grande cuidado. Quando fria, dilua a solução para 100 ml.

Sulfúrico, ácido (M). Derrame 55,4 ml de ácido sulfúrico concentrado lentamente em 800 ml de água fria, sob vigorosa agitação com bastão. Use óculos protetores e luvas de borracha durante essa operação. Finalmente, dilua a solução fria com água para 1 litro.

Tálio (III), cloreto de (0,2M). Dissolva 45,7 g de óxido de tálio (III), Tl_2O_3, em 50 ml de ácido clorídrico 1:1. Evapore a solução até a secura e dissolva o resíduo em água. Dilua a solução para 1 litro.

Tálio (I), nitrato de (0,05M). Dissolva 13,32 g de nitrato de tálio (I), $TlNO_3$, em água e dilua para 1 litro.

Tálio (I), sulfato de (0,025M). Dissolva 12,62 g de sulfato de tálio (I), Tl_2SO_4, em água e dilua para 1 litro.

Tânico, ácido (5%). * Dissolva 5 g de ácido tânico, $C_{76}H_{52}O_{46}$, em 100 ml de água e filtre a solução.

Tartárico, ácido (M). * Dissolva 15 g de ácido tartárico, $C_4H_6O_6$, em água e dilua para 100 ml. A solução não deve ser guardada por muito tempo (máximo, 1-2 meses).

Tartárico, ácido (0,1M). * Dissolva 15 g de ácido tartárico, $C_4H_6O_6$, em água e dilua para 1 litro.

Tartárico, ácido – molibdato de amônio, reagente. ** Dissolva 15 g de ácido tartárico, $C_4H_6O_6$, em 100 ml de reagente molibdato de amônio 0,25M.

Tetrabase (1%). * Dissolva 0,1 g de tetrabase (4,4′-tetrametildiamino--difenilmetano), $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2$, em 10 ml de clorofórmio.

Tetrahidrosilvano. Veja 2-metil-tetrahidroxifurano.

Tetrametildiamino-difenilmetano (0,5%). ** Dissolva 0,5 g de tetrabase (4,4'-tetrametildiamino-difenilmetano), $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH_2$, numa mistura de 20 ml de ácido acético glacial e 80 ml de etanol a 96%.

Tiouréia (10%). * Dissolva 1 g de tiouréia, $CS(NH_2)_2$, em 10 ml de água. O reagente decompõe-se lentamente e forma-se sulfeto de hidrogênio; um reagente envelhecido, portanto, não deve ser usado para os ensaios.

Tiouréia (5% em ácido clorídrico 5M). * A 50 ml de água, adicione 43 ml de ácido clorídrico concentrado. Deixe esfriar. Dissolva nesta mistura 5 g de tiouréia, $CS(NH_2)_2$, e dilua a solução com água para 100 ml.

Titã, amarelo-de- (0,1%). Dissolva 0,1 g de amarelo-de-titã (amarelo-de--clayton, índice de cor 19540) em 100 ml de água.

Titânio (IV), cloreto de (10%). A 90 ml de ácido clorídrico 1:1, adicione 10 ml de tetracloreto de titânio líquido, $TiCl_4$, e misture.

Titânio (III), sulfato de (15%). ** A solução de sulfato de titânio (III) comercial contém cerca de 15% de $Ti_2(SO_4)_3$ e é também isenta de ácido sulfúrico. Tem cor violeta. Em repouso, é lentamente oxidada a sulfato de titânio (IV) incolor.

Titânio (IV), sulfato de (0,2M). Dilua 33 ml de solução de sulfato de titânio (IV) comercial a 15% (peso/volume) com ácido sulfúrico M para 100 ml.

Tório, nitrato de (0,1M). Dissolva 58,8 g de nitrato de tório hexahidratado, $Th(NO_3)_4.6H_2O$, numa mistura de 500 ml de água e 25 ml de ácido nítrico concentrado e dilua a solução para 1 litro.

Trietanolamino $N(CH_2.CH_2.OH)$. O líquido comercial é viscoso, com uma densidade de 1,12 g cm^{-3}.

Uranilo, acetato de (0,1M). Dissolva 42,4 g de acetato de uranilo dihidratado, $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, numa mistura de 200 ml de água e 30 ml

de ácido acético concentrado. Após a dissolução, dilua a solução com água para 1 litro.

Uranilo, nitrato de (0,1M). Dissolva 50,2 g de nitrato de uranilo hexahidratado, $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Uranilo e magnésio, acetato de, reagente. * Dissolva 10 g de acetato de uranilo e magnésio dihidratado, $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, numa mistura de 6 ml de ácido acético glacial e 100 ml de água (solução *a*). Dissolva 33 g de acetato de magnésio tetrahidratado, $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$, numa mistura de ácido acético glacial e 100 ml de água (solução *b*). Misture as duas soluções, deixe repousar por 24 horas e filtre.

Uranilo e zinco, acetato de, reagente. * Dissolva 10 g de acetato de uranilo dihidratado, $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$, numa mistura de 5 ml de ácido acético glacial e 20 ml de água e dilua a solução para 50 ml (solução *a*). Dissolva 30 g de acetato de zinco dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, numa mistura de 5 ml de ácido acético glacial e 20 ml de água e dilua com água para 50 ml (solução *b*). Misture as soluções, adicione 0,5 g de cloreto de sódio, NaCl, deixe repousar por 24 horas e filtre.

Violúrico, ácido (0,1M). * Dissolva 1,6 g de ácido violúrico (ácido 5-iso-nitroso-barbitúrico), $C_4H_3O_4N_3$, em 100 ml de água.

Zinco, acetato de (1%). Dissolva 1 g de acetato de zinco dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, em água e dilua para 100 ml.

Zinco, nitrato de (0,5M). Dissolva 149 g de nitrato de zinco hexahidratado, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Zinco, nitrato de (0,1M). Dilua 1 ml de nitrato de zinco 0,5M com água para 5 ml.

Zinco, sulfato de (0,25M). Dissolva 72 g de sulfato de zinco heptahidratado, $ZnSO_4.7H_2O$, em água e dilua para 1 litro.

Zinco hexamina, hidróxido de. A 25 ml de nitrato de zinco 0,5M, adicione 12,5 ml de hidróxido de potássio 2M. Filtre, lave o precipitado com água e dissolva o precipitado do filtro com 15 ml de amônia 1:1. Derrame o líquido sobre o filtro várias vezes, até a completa dissolução.

Zirconila, cloreto de (0,1M). Dissolva 32,2 g de cloreto de zirconila octahidratado, $ZrOCl_2.8H_2O$, em 100 ml de ácido clorídrico 2M e dilua com água para 1 litro.

Zirconila, cloreto de (0,1%). Dissolva 0,1 g de cloreto de zirconila octahidratado, $ZrOCl_2.8H_2O$, em 20 ml de ácido clorídrico concentrado e dilua com água para 100 ml.

Zirconila, nitrato de (0,11M). Dissolva 26,2 g de nitrato de zirconila dihidratado, $ZrO(NO_3)_2.2H_2O$, em 100 ml de ácido nítrico 2M e dilua com água para 1 litro.

Zircônio, nitrato de, reagente (para separação de fosfatos). Aqueça 10 g de nitrato de zircônio comercial, $ZrO.(NO_3)_2.2H_2O$, e 100 ml de ácido nítrico 2M até a ebulição, sob constante agitação. Deixe esfriar e repousar por 24 horas. Decante o líquido límpido e use para os ensaios.

IX.3 REAGENTES SÓLIDOS

Alumínio (pó), Al

Alumínio (folha), Al

p-Amino-N'N-dimetilanilina, $H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2$

Amônio, acetato de, CH_3COONH_4
Amônio, carbonato de, $(NH_4)_2CO_3$
Amônio, cloreto de, NH_4Cl
Amônio, fluoreto de, NH_4F
Amônio, nitrato de, NH_4NO_3
Amônio, persulfato de, $(NH_4)_2S_2O_8$
Amônio, tiocianato de, NH_4SCN
Amônio e sódio, hidrogenofosfato de (sal microcósmico), $NH_4NaHPO_4 . 4H_2O$
Arsênio (III), óxido de, As_2O_3 (VENENO)
Benzóico, ácido, C_6H_5COOH
Cádmio metálico, Cd (granulado)
Cálcio, carbonato de, $CaCO_3$
Cálcio, fluoreto de, CaF_2
Cálcio, hidróxido de, $Ca(OH)_2$
Cálcio anidro, cloreto de, $CaCl_2$
Cal sodada
Chumbo, acetato de, $(CH_3COO)_2Pb . 3H_2O$
Chumbo, dióxido de, PbO_2
Cobalto, acetato de, $Co(CH_3COO)_2 . 4H_2O$
Cobre (folha), Cu
Cobre (lâmina ou moeda), Cu
Cobre (aparas), Cu
Cromotrópico, ácido (sal de sódio), $C_{10}H_6O_8S_2Na_2$
Curcuma, papel (teste) de
Devarda, liga de (50% de Cu, 45% de Al e 5% de Zn)
Difenilamina, $(C_6H_5)_2NH$
Dimetilglioxima, $CH_3C(NOH)C(NOH) . CH_3$
Dissódio, hidrogenofosfato de, $Na_2HPO_4 . 2H_2O$
Enxofre, S, sublimado ("flores-de-enxofre")
Estanho granulado, Sn
Fenol, C_6H_5OH
Ferro (limalhas e pregos), Fe
Ferro (arame), Fe
Ferro (II), sulfato de, $FeSO_4 . 7H_2O$
Ferro (II) e amônio, sulfato de, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$
Goma de amido (fécula de batata ou goma de amido solúvel)
Hidrazina, sulfato de, $(N_2H_4) . H_2SO_4$
Hidroquinona (quinol), $C_6H_4(OH)_2$
Hidroxilamina, cloridrato de (cloreto de hidroxilamônio), $HO . NH_3 . Cl$
Magnésio metálico (pó), Mg
Magnésio metálico (aparas), Mg
Manganês, dióxido de, MnO_2
Manitol, $C_6H_{14}O_6$
Mercúrio (II), óxido de, HgO (vermelho)
Mercúrio metálico, Hg
Oxálico, ácido, $(COOH)_2 . 2H_2O$
Parafina, cera de
Platina (lâmina ou folha), Pt

Potássio, benzoato de, C_6H_5COOK
Potássio, bromato de, $KBrO_3$
Potássio, brometo de, KBr
Potássio, cianeto de, KCN (VENENO)
Potássio, clorato de, $KClO_3$
Potássio, cromato de, K_2CrO_4
Potássio, dicromato de, $K_2Cr_2O_7$
Potássio, fluoreto de, KF
Potássio, hidrogenossulfato de (dissulfato), $KHSO_4$
Potássio, hidrogenotartarato de (ditartarato), $KHC_4H_4O_6$
Potássio, iodeto de, KI
Potássio, nitrato de, KNO_3
Potássio, nitrito de, KNO_2
Potássio, periodato de, KIO_4
Potássio, permanganato de, $KMnO_4$
Potássio, persulfato de, $K_2S_2O_8$
Potássio, xantato de (etilxantato de potássio, $C_2H_5O(CS)SK$
Prata (lâmina ou folha), Ag
Prata, sulfato de, Ag_2SO_4
Resorcinol, m-$C_6H_4(OH)_2$
Salicílico, ácido, $C_6H_4(OH)COOH$
Sal microcósmico (veja hidrogenofosfato de amônio e sódio)
Sílica (precipitada), SiO_2
Sódio, acetato de, $CH_3COONa.3H_2O$
Sódio, bismutato de, $NaBiO_3$
Sódio, carbonato de (anidro), Na_2CO_3
Sódio, citrato de, $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$
Sódio, cloreto de, NaCl
Sódio, ditionito de, $Na_2S_2O_4.2H_2O$
Sódio, fluoreto de, NaF
Sódio, formiato de, HCOONa
Sódio, fosfito de, $Na_2HPO_3.5H_2O$
Sódio, hexafluorsilicato de, $Na_2[SiF_6]$
Sódio, hexanitritocobaltato (III) de, $Na_3[Co(NO_2)_6]$
Sódio, hidrogenocarbonato de (bicarbonato), $NaHCO_3$
Sódio, hipofosfito de, NaH_2PO_2
Sódio, nitrito de, $NaNO_2$
Sódio, nitroprussiato de, $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$
Sódio, osazona dihidroxitartarato de, $(NaO.CO.C{:}N.NH.C_6H_5)_2$
Sódio, oxalato de (sal de Sörensen), $(COONa)_2$
Sódio, perborato de, $NaBO_3.4H_2O$
Sódio, perclorato de, $NaClO_4 + H_2O$ (o produto sólido comercial contém cerca de 75% de $NaClO_4$)
Sódio, peróxido de, Na_2O_2
Sódio, salicilato de, $C_6H_4(OH)COONa$
Sódio, succinato de, $(CH_2COONa)_2.6H_2O$
Sódio, sulfato de (anidro), Na_2SO_4
Sódio, sulfito de (anidro), Na_2SO_3
Sódio, tartarato de potássio e, COOK.CHOH.CHOH.COONa (sal de Rochelle ou sal de Seignette)

Sódio, tetraborato de (bórax), $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$. O tetraborato de sódio (fundido) anidro, $Na_2B_4O_7$, é ainda mais apropriado para os ensaios da pérola de bórax
Sódio, tiossulfato de, $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$
Sulfâmico, ácido, $H_2N . SO_3H$
Tartárico, ácido, $C_4H_6O_6$[NOOC . CH(OH) . CH(OH) . COOH]
Tiouréia, $(NH_2)_2CS$
Tornassol, papel (teste) de
Uranilo, acetato de, $UO_2 . (CH_3COO)_2 . 2H_2O$
Uranilo, nitrato de, $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$
Uréia, $H_2N . CO . NH_2$
Zinco em pó, Zn
Zinco granulado, Zn

IX.4 SOLUBILIDADES DOS SAIS E BASES EM ÁGUA A 18ºC*

	K	Na	Li	Mg	Ba	Sr	Ca	Zn	Pb	Ag
Cl	32,95	35,86	77,79	55,81	37,24	51,09	73,19	203,9	1,49	$1,4 \times 10^{-4}$
Br	65,86	88,76	168,7	103,1	103,6	96,52	143,3	478,2	0,97	1×10^{-3}
I	137,5	177,9	161,5	148,2	201,4	169,2	200,0	419,0	0,08	$3,0 \times 10^{-7}$
F	92,56	4,44	0,27	0,0076	0,16	0,012	0,0016	0,005	0,06	195,4
NO_3	30,34	83,97	71,43	74,31	8,74	66,27	121,8	117,8	51,66	213,4
ClO_3	6,6	97,16	313,4	126,4	35,42	174,9	179,3	183,9	150,6	12,25
BrO_3	6,38	36,67	152,5	42,86	0,8	30,0	85,17	58,43	1,3	0,59
IO_3	7,62	8,33	80,43	6,87	0,05	0,25	0,25	0,83	0,002	0,004
SO_4	11,11	16,83	35,64	35,43	$2,3 \times 10^{-4}$	0,011	0,20	53,12	0,0041	0,55
CrO_4	63,1	61,21	111,6	73,0	$3,8 \times 10^{-4}$	0,12	0,4	—	2×10^{-5}	0,0025
$(COO)_2$	30,27	3,34	7,22	0,03	0,0086	0,0046	$5,6 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$	0,0001	0,0035
CO_3	108,0	19,39	1,3	0,1	0,0023	0,0011	0,0013	—	0,0001	0,003
OH	142,9	116,4	12,04	0,001	3,7	0,77	0,17	0,0005	0,01	0,002 (?)

* As solubilidades são expressas em gramas de sal anidro dissolvido por 100 ml de água.

IX.5 LOGARITMOS

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4 4	9 8	13 12	17 16	21 20	26 24	30 28	34 32	38 37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4 4	8 7	12 11	15 15	19 19	23 22	27 26	31 30	38 33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3 3	7 7	11 10	14 14	18 17	21 20	25 24	28 27	32 31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3 3	7 7	10 10	13 12	16 16	20 19	23 22	26 25	30 29
14	1461	1492	1523	1553	1534	1614	1644	1673	1703	1732	3 3	6 6	9 9	12 12	15 15	18 17	21 20	24 23	28 26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3 3	6 5	9 8	11 11	14 14	17 16	20 19	23 22	26 25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3 3	5 5	8 8	11 10	14 13	16 15	19 18	22 21	24 23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	3 2	5 5	8 7	10 10	13 12	15 15	18 17	20 19	23 22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2 2	5 5	7 7	9 9	12 11	14 14	16 16	19 18	21 21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2 2	4 4	7 6	9 8	11 11	13 13	16 15	18 17	20 19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	2364	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4153	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4664	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	12
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5002	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	6551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7

LOGARITMOS (continuação)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8114	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8730	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9234	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9245	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	[illegible]	[illegible]	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	[illegible]	[illegible]	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	[illegible]	[illegible]	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	[illegible]	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

IX.6 ANTILOGARITMOS

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,01	1023	1026	1023	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
,12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
,13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
,21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
,22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
,23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
,27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
,28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	4
,35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	4
,36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,38	2399	2402	2410	2415	2421	2427	2433	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
,40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
,43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2936	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062.	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
,51	3236	3243	3251	3253	3258	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
,56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
,59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
,60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	9

ANTILOGARITMOS (continuação)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4776	1	2	3	4	5	7	8	9	10
,68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
,69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
,70	5012	5025	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
,71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
,72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5493	1	3	4	5	6	8	9	10	11
,74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
,75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
,76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
,77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
,78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
,79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
,80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
,81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
,84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
,85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
,88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
,91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
,92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
,93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
,94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
,96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
,99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

IX.7 ÁCIDOS E BASES CONCENTRADOS

	Símbolo	Unidade	Reagente						
			HCl	HNO_3	H_2SO_4	CH_3COOH	$HClO_4$	H_3PO_4	$NH_4OH(NH_3)$
Massa molecular relativa do ingrediente ativo	M	g mol^{-1}	36,46	63,02	98,08	60,03	100,47	98,00	35,04
Concentração em percentagem (peso/peso)	P		36,0	69,5	96,0	99,5	60,0	88,0	58,6
Gramas de ingrediente ativo por cm³		g cm^{-3}	0,426	0,985	1,76	1,055	0,924	1,54	0,527
Molaridade	M	mol ℓ$^{-1}$	11,7	15,6	18,0	17,6	1,21	15,7	15,1
Densidade	d	g cm^{-3}	1,19	1,42	1,84	1,06	1,54	1,75	0,90
Volume específico		cm^3 g^{-1}	0,84	0,70	0,54	0,94	0,65	0,57	1,11
Cm³ de reagente concentrado por litro de solução molar			85,1	64,0	55,6	56,9	108,6	63,6	66,5
Fator $F = \frac{M}{10pd}$	F		0,0851	0,0639	0,0556	0,0568	0,1086	0,0636	0,0665

Regra de diluição: Se v cm³ de solução molar M deve ser preparado, o volume V/cm³ necessário do reagente concentrado é

$$V = \frac{v.M.\text{M}.}{10p.d} = v.\text{M}.F$$

IX.8 TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS. As massas atômicas relativas foram arredondadas para um máximo de 4 casas significativas. Uma relação em ordem alfabética dos elementos com as massas atômicas relativas precisas e seus logaritmos encontra-se na Seção **IX.1**.

1 **H** 1,008																	2 **He** 4,003
3 **Li** 6	4 **Be** 9,012											5 **B** 10,81	6 **C** 12,01	7 **N** 14,01	8 **O** 16,00	9 **F** 19,00	10 **Ne** 20,18
11 **Na** 22,99	12 **Mg** 24,31											13 **Al** 26,98	14 **Si** 28,09	15 **P** 30,97	16 **S** 32,06	17 **Cl** 35,45	18 **Ar** 39,94
19 **K** 39,10	20 **Ca** 40,08	21 **Sc** 44,96	22 **Ti** 47,90	23 **V** 50,94	24 **Cr** 52,00	25 **Mn** 54,94	26 **Fe** 55,85	27 **Co** 58,93	28 **Ni** 58,71	29 **Cu** 63,55	30 **Zn** 65,38	31 **Ga** 69,72	32 **Ge** 72,59	33 **As** 74,92	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,90	36 **Kr** 83,80
37 **Rb** 85,47	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,91	40 **Zr** 91,22	41 **Nb** 92,91	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (97)	44 **Ru** 101,1	45 **Rh** 102,9	46 **Pd** 106,4	47 **Ag** 107,9	48 **Cd** 112,41	49 **In** 114,8	50 **Sn** 118,7	51 **Sb** 121,8	52 **Te** 127,6	53 **I** 126,9	54 **Xe** 131,3
55 **Cs** 132,9	56 **Ba** 137,3	57 **La** 138,9	72 **Hf** 178,5	73 **Ta** 180,5	74 **W** 183,9	75 **Re** 186,2	76 **Os** 190,2	77 **Ir** 192,22	78 **Pt** 195,1	79 **Au** 197,0	80 **Hg** 200,6	81 **Tl** 204,4	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 209,0	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226,0	89 **Ac** 227,03															

58 **Ce** 140,1	59 **Pr** 140,9	60 **Nd** 144,2	61 **Pm** 145	62 **Sm** 150,4	63 **Eu** 152,0	64 **Gd** 157,3	65 **Tb** 158,9	66 **Dy** 162,5	67 **Ho** 164,9	68 **Er** 167,2	69 **Tm** 168,9	70 **Yb** 173,0	71 **Lu** 175,0
90 **Th** 232,0	91 **Pa** 231,0	92 **U** 238,0	93 **Np** 237,0	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (254)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

Tabela para o Apêndice IX.8

ÍNDICE ANALÍTICO

Abreviações:
CS: curso simplificado
C: cromatográfico ou
por cromatografia
EC: ensaio confirmatório
D: detecção
I: identificação
np: na presença
EM: em escala micro
EP: ensaio preliminar para
R: reações
S: separação
ES: em escala semimicro
T: tabela

ÍNDICE GERAL